KAT

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

Institut. de documentare Tehnică
BUCUREŞTI
TAUSCH - CMEHA

1

1957

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII Nr. 1 IANUARIE 1957

S U M A R

Pag.

*** : Noi perspective pentru industria chimică din R.P.R. 1
E. Bratu : Cadrele tehnice din industria chimică 4
I. V. Robu : O teorie a extracţiei diferenţiale cu solvenţi inmiscibili 6
A. Lupu şi *M. Dinescu* : Extragerea oxidului de beriliu din minereurile indigene 11
I. Gălăţeanu : Utilizarea schimbătorilor de ioni în metalurgia şi chimia analitică a metalelor rare (1) 15
A. Wohl : Formula de calcul al evoluţiei superfosfatului 20
J. Marcus : Pentametilentetrazolul 29
J. Camil : Cîteva măsuri speciale de protecţie la lucrul cu substanţe radioactive 32

LABORATOR

P. Spacu şi *Gr. Teodorescu* : O nouă metodă volumetrică pentru dozarea hidrazidei acidului izonicotinic 42
T. Braun : Analiza catalitimetrică VI. 43

PROTECŢIA MUNCII

M. Pascu : Tehnica securităţii la fabricarea acidului cianhidric prin procedeul Andrussov şi la fabricarea şi prelucrarea cianurii de sodiu 45

NOTE

V. Galea şi *M. Gagiu* : Influenţa unor substanţe minerale şi organice asupra acţiunii digestive a pepsinei 48
O. Frehden şi *S. Heller* : Calculul analizelor volumetrice indirecte cu ajutorul nomogramelor 50
R. Charles : Clorurarea parafinei 52
I. Milştoc şi *S. Pătraşcu* : Extractul de porumb, materia primă de bază pentru industria de antibiotice 54
CRONICA 55
DOCUMENTARE 56
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 67
RECENZII 71

★

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **St. Lupan,** redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu** —laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuş**— laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu,** acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu,** prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** – membru corespondent al Academiei R.P.R. şi laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan.**

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

*** Новые перспективы химической промышленности РНР 1
Е. Брату: Технические кадры химической промышленности 4
И. В. Робу: Теория дифференциальной экстракции несмешивающимися растворителями 6
А. Лупу и М. Динеску: Извлечение окиси бериллия из местной руды 11
И. Галацяну: Применение ионообменных веществ в металлургии и аналитической химии редких металлов (I) 15
А. Воль: Расчетная формула эволюции суперфосфата 20
Ж. Маркус: Пентаметилентетразол . . 29
Ж. Камил: Ряд специальных защитных мер при работе с радиоактивными веществами 32

ЛАБОРАТОРИЯ

П. Спаку и Г. Теодореску: Новый объемный способ дозировки гидразида изоникотиновой кислоты 42
Т. Браун: Каталиметрический анализ (IV) . 43

ОХРАНА ТРУДА

М. Паску: Техника безопасности при производстве синильной кислоты методом Андрусови при производстве и переработке цианистого натрия 45
ЗАМЕТКИ 48
ХРОНИКА 55
ДОКУМЕНТАЦИЯ 56
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 67
РЕЦЕНЗИИ 71

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

* * * Neue Aussichten für die chemische Industrie der R.V.R. 1
E. Bratu: Vorbereitung der Techniker für die chemische Industrie 4
I. V. Robu: Eine Theorie der „differenziellen Extraktion" mit unmischbaren Lösungsmitteln 6
A. Lupu und M. Dinescu: Gewinnung des Berylliumoxyds aus inländischen Erzen 11
I. Gălăţeanu: Verwendung von Ionenaustauschern in der Metallurgie und analytischen Chemie der seltenen Metallen (1). 15
A. Wohl: Rechenformeln der Fortentwicklung des Superphosphats 20
J. Marcus: Das Pentamethylentetrazol. . . . 29
J. Camil: Einige spezielle Schutzmassregeln beim Arbeiten mit radioaktiven Substanzen . . . 32

LABORATORIUM

P. Spacu und Gr. Teodorescu: Eine neue massanalytische Methode für die Bestimmung des Isonicotinsäurehydrazids. 42
T. Braun: Katalytimetrische Analyse VI. . . . 43

ARBEITSSCHUTZ

M. Pascu: Sicherheitsmassregeln bei der Cyansäureherstellung nach der Andrussovschen Methode sowie bei der Herstellung und Verarbeitung des Natriumcyanids. 45
NOTIZEN 48
CHRONIK 55
DOKUMENTATION 56
KURZBERICHTE AUS DER CHEMIEWIRTSCHAFT UND INDUSTRIE DER GANZEN WELT 67
REZENSIONEN 71

SOMMAIRE

Page

* * * Nouvelles pérspectives pour l'industrie chimique dans la R.P.R. 1
E. Bratu: Les cadres techniques pour l'industrie chimique 4
I. V. Robu: Une théorie de „l'éxtraction differentielle" avec des solvents immiscibles . . 6
A. Lupu et M. Dinescu: L'éxtraction de l'oxyde de berillium à partir des minerais indigènes 11
I. Gălăţeanu: L'utilisation des échangeurs d'ions dans la métallurgie et la chimie analytique des métaux rares. (1) 15
A. Wohl: La formule de calcul pour l'évolution du superphosphate 25
J. Marcus: Le pentamethylentetrazole 29
J. Camil: Quelques mesures de protection spéciales pour le travail avec des substances radioactives. 32

LABORATOIRE

P. Spacu et Gr. Teodorescu: Une nouvelle méthode volumetrique pour le dosage de la hydrazide de l'acide izonicotinique 42
T. Braun: L'analyse catalytimetrique VI . . . 43

PROTECTION DU TRAVAIL

M. Pascu: Technique de la sécurité dans la fabrication de l'acide cyanhidrique d'après le procédé Andrussov et dans la fabrication et le traitement du cyanure de sodium 45
NOTES. 48
CHRONIQUE 55
DOCUMENTATION 56
NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 67
RECENSIONS 71

SUMMARY

Page

* * * New perspectives in the chemical industry in the R.P.R. 1
E. Bratu: Technicians training for the chemical industry. 4
I. V. Robu: A theory of the „differential extraction" with immiscible solvents 6
A. Lupu and M. Dinescu: Extraction of berylliu oxide from domestic ores 11
I. Gălăţeanu: Use of ion exchangers in the metallurgy and analitical chemistry of the rare metals (1) 15
A. Wohl: Calculation formula of the superphosphate evolution 25
J. Marcus: The pentamethylentetrazole . . . 29
J. Camil: Some special labour protection measures in using radioactive substances 32

LABORATORY

P. Spacu and Gr. Teodorescu: New volumetrical method for the determination of isonicotinic acide hydrazide 42
T. Braun: Catalytimetrical analysis VI 43

LABOUR PROTECTION

M. Pascu: Safety measures in fabrication of hydrocyanic acide in using the Andrussov method and in fabrication and treatment of sodium cyanide 45
NOTES. 48
CHRONICAL 55
DOCUMENTATION 56
ECONOMICAL AND INDUSTRIAL INFORMATIONS FROM THE WORLD . . . 67
REVIEWS 71

И. В. Робу: **Теория дифференциальной экстракции, несмешивающимися растворами.**

Исследуется механизм дифференциальной экстракции, причем устанавливается уравнение положенное в основу данного процесса.

Для случая $C_1/C_2 = const$ установленное уравнение может быть проверено путем его вывода из известной формулы экстракции повторяемой порциями свежего растворителя.

При помощи основного уравнения, определяется эффективность экстракции для различных экстракционных аппаратов, в которых отделяется водный анилиновый раствор, применяя бензол как растворитель.

66.061.52 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 1 (ianuarie)

Ж. Маркус: **Пентаметилентетразол.**

В статье деллется краткий обзор методов синтеза, применяемых в настоящее время для производства пентаметилентетразола. Метод освоенный химико-фармацевтическим научно-исследовательским исследовательским институтом в некоторой мере о личается от метода, описанного Шолле.

547.796.1 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 1 (ianuarie)

А. Лупу и М. Динеску: **Извлечение окиси бериллия из местной руды.**

Работы проводились с концентратом кристаллов берилия, с содержанием BeO 10,5%.

Был применен способ плавления с известью при 1400—1500° С с обработкой полученного материала, после гранулирования и сушки, концентрированной серной кислоты (с 10% избытком по сравнению с необходимым количеством. Путем добавления сулфата аммония при подогревании осаждаются квасцы аммония, отделяемые фильтрованием или фугованием.

Сульфат берилия переход итвгид рат кальцинируемый при 900°С. Получена окись берилия, содержащая: 99,4 — 99,5% BeO.

Оптимальный выход экстракции составил 87—90%.

661.845.22; 546.45.31 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 1 (ianuarie)

Ж. Камил: **Ряд специальных защитных мер при работе с радиоактивными веществами.**

В статье обсуждаются мероприятия необходимые при работе с радиоактивными изотопами, а также санитарно-гигиенические и законодательские меры, содействующие обеспечению безопасных условий труда.

628.51; 546.79 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 1 (ianuarie)

И. Галацяну: **Применение ионообменников в металлургии и аналитической химии редких металлов (I).**

Исследуются оптимальные условия возврата Mo из маточных растворов посредством и ионообменников отечественного производства. Описывается процесс олучения применяемого для этой цели анионита, а также механизм ионообменных реакций молибдена.

661.183.2:8; 661.877 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 1 (ianuarie)

П. Спаку и Г. Теодореску: **Новый волюметрический способ дозировки изоникотиновой кислоты.**

Предложен объемный метод дозировки гидразида изоникотиновой кислоты при помощи соли Рейнеке.

Раствор гидразида изоникотиновой кислоты подкисленный серной кислотой, обрабатывается 2% раствором реактива.

Осадок растворяют в ацетоне, добавляют в избытке раствор азотнокислого серебра, причем осаждается рейнекиат серебра, фильтруют и берут аликвантную часть, которую подкисляют азотной кислотой, титруют раствором тиоцианата аммония в присутствии железных квасцов как индикатора.

547.826.1 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 1 (ianuarie)

А: Воль: **Расчетная формула эволюции суперфосфата.**

Предлагаются формулы, допускающие, исходя из аналитических данных, расчет конечного состава неполностью созревшего суперфосфата, а также водорастворимой, соответственно ассимилируемой P_2O_5, содержимой после созревания в 100 тоннах подвергаемого анализу суперфосфата.

Делается сравнение методу расчетны и экспериментальными величинами и приводится статистический анализ отклонений.

Отмечается теоретическое и практическое значение формул.

661.632,2; 661.632.262 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 1 (ianuarie)

М. Паску: **Техника безопасности при производстве синильной кислоты способом Андруссова и при производстве и переработке цианистого натрия.**

В рамках статьи уто няются указ ния по технике безопасности, учет которых является необходимым во всех фазах производства синильной кислоты и цианистого калия. Проектированию производства, переработке и обращению с этими продуктами необходимо уделить особое внимание, учитывая их все более широкое применение в промышленности.

628.51; 661.664; 661.833.371 Revista de Chimie, VIII (1057) nr. 1 (ianuarie)

I. V. Robu: **Eine Theorie der „differenziellen Extraktion" mit unmischbaren Lösungsmitteln.**

In diesem Artikel wird der Mechanismus der „differenziellen Extraktion" untersucht und die Grundgleichung des Prozesses festgelegt. Für den Fall C_1/C_2 = konstant, wird die Richtigkeit der Grundgleichung durch deren Ableitung aus der bekannten Extraktionsgleichung mit frischen Lösungsmitteln bewiesen. Mit Hilfe der abgeleiteten Grundgleichung wird die Extraktionswirksamkeit verschiedener Apparate festgestellt, indem man wässerige Anilinlösungen mit Benzol extrahierte.

66.061.52 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 1 (ianuarie)

J. Marcus: **Das Pentamethylentetrazol.**

In Rahmen dieses Artiekels werden kurz gefasst die Herstellungsmethoden beschrieben, welche heute für die Erzeugung des Pentamethylentetrazols in Betracht kommen. Die Methode, welche im chemisch – pharmazeutischen Institut angewandt wurde, stützt sich auf die Methode Stollé.

547.796.1 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 1 (ianuarie)

A. Lupu und M. Dinescu: **Gewinnung des Berylliumoxyds aus inländischen Erzen.**

Es wurde mit einen kristalinischen Berylliumkonzentrat mit einen Gehalt von 10,5% BeO gearbeitet. Die angewandte Methode bestand auf Schmelzen mit Kalk bei 1 400...1 500°C und Behandlung des erzielten Materials mit konzentrierter Schwefelsäure (mit 10% – igem Aufschlag des notwendigen Quantums). Durch Beigabe von Ammoniumsulfat in warmen Zustand, erhält man einen Niederschlag von amoniakalem Alaun, das durch Filtrieren und Zentrifugieren gesondert wird. Das Berylliumsulfat wird in Hydrat überführt, welches durch Kalzinieren bei 900°C Berylliumoxyd ergibt. Es wurde ein Berylliumoxyd von 99,4 – 99,5% BeO erzielt. Die höchste Ausbeute betrug 87 – 90%.

661.845.22; 546.45.31 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 1 (ianuarie)

J. Camil: **Einige spezielle Schutzmassregeln beim Arbeiten mit radioaktiven Substanzen.**

In Rahmen dieses Artikels werden die Schutzmassregeln angeführt, welche während der Arbeit mit radioaktiven Isotopen getroffen werden müssen. Gleichzeitig werden auch die hygienisch – sanitären oder gesetzlichen Massnahmen angeführt, welche die gefahrlosen Arbeitsbedingungen gewährleisten.

628.51; 546.79 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 1 (ianuarie)

I. Gălăţeanu: **Verwendung von Ionenaustauschern in der Metallurgie und analytischen Chemie der seltenen Metalle (I).**

Es werden die Bestbedingungen bei der Gewinnung von Molybdän aus Rückstandslösungen mittels eines Ionenaustauschers inländischer Erzeugung, untersucht. Desgleichen, wird der Synthetisierungsprozess des Anionits beschrieben, welches zu diesem Zwecke verwendet wurde. Es wird der Mechanismus der Ionenaustauschreaktion des Molybdäns angeführt.

661.183.38; 661.877 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 1 (ianuarie

P. Spacu und Gr. Teodorescu: **Eine neue massanalytische Methode für die Bestimmung des Isonicotinsäurehydrazids.**

In diesem Artikel schlägt man eine massanalytische Methode vor, die das Reineckesalz als Fällungsreagens zur Bestimmung des Isonocotinsäurehydrazids benützt. Die Lösung des Isonicotinsäurehydrazids wird mit 2% – iger Lösung des Reagens versetzt, filtriert und der Niederschlag quantitativ in einen Filtertiegel gebracht und in Aceton gelöst. Man versetzt die Lösung im Messkolben mit einem Überschuss von einer Silbernitratlösung, wodurch Silberreineckat gefällt wird. Nach gutem Durchschütteln filtriert man durch ein trockenes Filterpapier, säuert mit Salpetersäure an und titriert mit einer Ammoniumthiocyanatlösung mit Eisenalaun als Indikator.

547.826.1 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 1 (ianuarie)

A. Wohl: **Rechenformeln für die Fortentwicklung des Superphosphats.**

Es werden Formeln vorgeschlagen, welche auf Grund analytischer Daten, die Berechnung der Endmischung eines unvollständig gereinigten Superphosphats ergeben, sowie auch die in Wasser löslichen bzw. assimilierten P_2O_5 welche in 100 t analysierten Superphosphats nach Reinigung enthalten sind. Die berechneten Werte werden mit den experimentellen verglichen und die Abweichung statistisch analysiert. Es wird die theoretische und praktische Bedeutung der Formeln hervorgehoben.

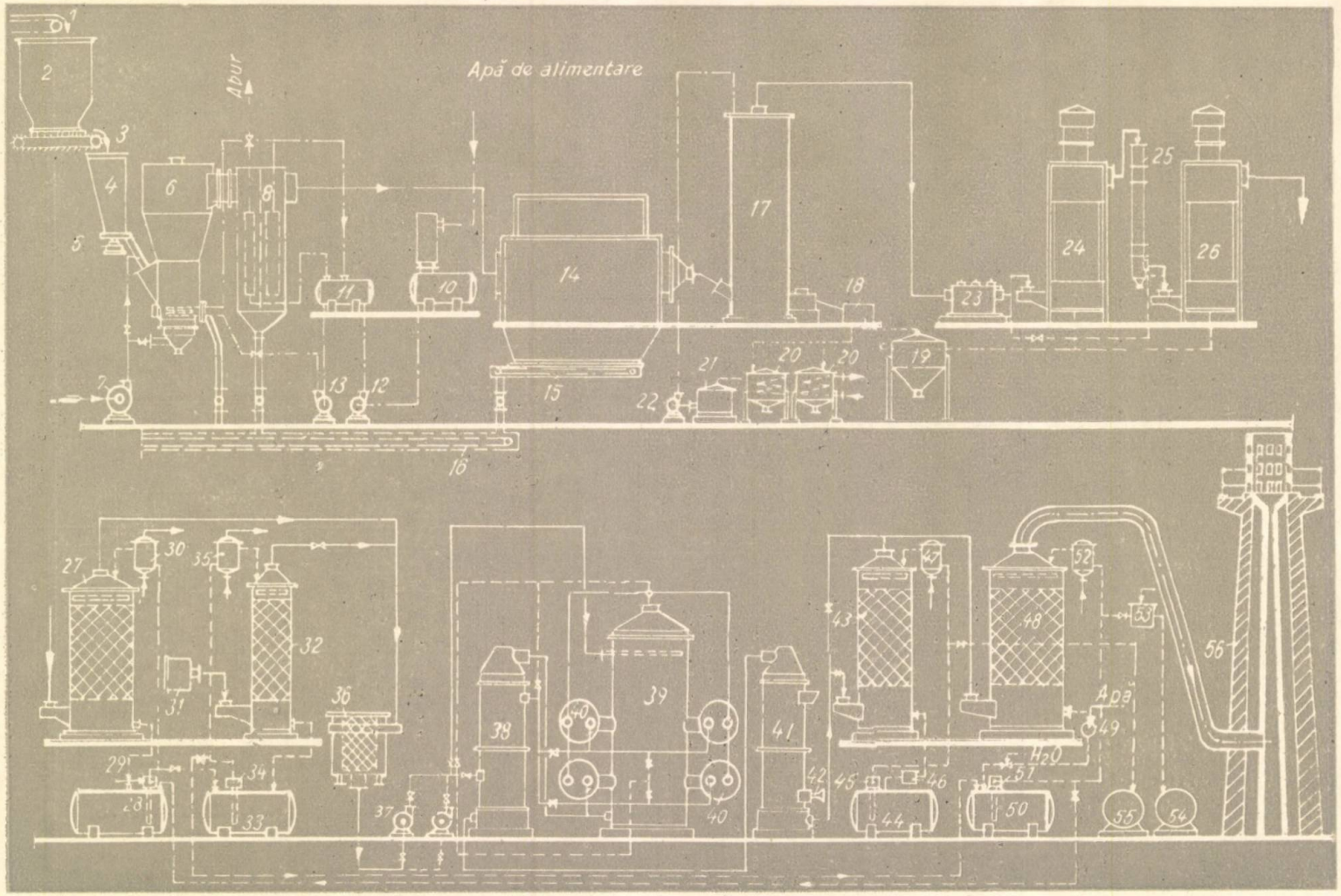
661.632.2; 661.632.262 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 1 (ianuarie)

M. Pascu: **Die Sicherheitsmassregeln bei der Cyansäureherstellung nach der Andrussovschen Methode sowie bei der Herstellung und Verarbeitung des Natriumcyanids.**

Im Rahmen dieses Artikels werden die Richtlinien der Schutztehnik genauer angegeben, welche in allen Fabrikationsstufen bei der Erzeugung der Cyansäure und des Natriumcyanids berücksichtigt werden müssen.

Die Projizierung, Herstellung, Verarbeitung und Handhabung dieser Erzeugnisse müssen unbedingt besonders aufmerksam durchgeführt werden, da dieselben in immer grösserem Masstabe in der Industrie benützt werden.

628.51; 661.664; 661.833.371
Revista de Chimie VIII, (1957) nr. 1 (ianuarie)



Schema unei instalații moderne de acid sulfuric de contact

1 — bandă transportoare; 2 — bucher de zi; 3 — alimentator metalic; 4 — buncher de alimentare; 5 — dozator cu taler; 6 — cuptor de prăjire în pat fluidizat; 7 — ventilator; 8 — cazan recuperator; 9 — degazeificator; 10 — rezervor de apă; 11 — rezervor pentru abur; 12 — pompa pentru apa de alimentare; 13 — pompa de recirculație; 14 — filtru electric uscat; 15 — rediler pentru evacuarea prafului; 16 — rediler colector; 17 — turn de spălare; 18 — cutie de distribuție; 19 — decantor; 20 — răcitor; 21 — vas pentru pompe; 22 — pompă de recirculație; 23 — răcitor de gaze; 24 — filtru electric umed I; 25 — răcitor de gaze; 26 — filtru electric umed II; 27 — turn de uscare gaze; 28 — vas; 29 — pompă scufundată; 30 — răcitor spiral; 31 — filtru de aer; 32 — turn de uscare aer; 33 — vas pentru pompă; 34 — pompă scufundată; 35 — răcitor spiral; 36 — filtru de ceață; 37 — turbo- suflantă; 38 — preîncălzitor de gaze; 39 — sobă de contact; 40 — schimbător de căldură; 41 — răcitor intensiv; 42 — ventilator axial; — 43 — turn de absorbție oleum; 44 — vas pentru pompă; 45 — pompă scufundată; 46 — vas de amestec; 47 — răcitor spiral de acid; 48 — turn de absorbție monohidrat; 49 — bilă de amestec; 50 — vas; 51 — pompă scufundată; 52 — răcitor spiral; 53 — vas; 54 — rezervor acid monohidrat; 55 — rezervor acid oleum 30%; 56 — coș de gaze. *Consumuri specifice*: (pentru 1 t H_2SO_4) 0,98 t pirită 40%; 19,2 m³ apă; 72 kWh; 4,3 ore muncă. *Energia recuperată*: 70 kWh; 1,1 t abur; 6at.

Országos Mérésügyi Könyvtár BUDAPEST

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII Nr. 1 IANUARIE 1957

NOI PERSPECTIVE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ DIN R.P.R.

In cuvîntarea rostită la radio de tovarășul Chivu Stoica, președintele Consiliului de Miniștri, cu privire la rezultatele tratativelor romîno-sovietice, și publicate în presa centrală din 1 decembrie 1956, s-a arătat :

„In cursul tratativelor de la Moscova, delegația noastră a solicitat guvernului sovietic sprijin pentru dezvoltarea industriei noastre chimice, în vederea măririi producției de îngrășăminte, insecticide și fungicide necesare dezvoltării agriculturii noastre. Am mai solicitat sprijin pentru dezvoltarea mai departe a industriei noastre petrolifere și de gaz metan. Guvernul sovietic a răspuns favorabil cererilor noastre și a consimțit să ne acorde un credit industrial pe termen lung în condițiuni foarte avantajoase. Acest credit constă în proiecte și livrări de utilaje complexe pentru construirea a 5 uzine, între care una de îngrășăminte azotoase, una de cauciuc sintetic, una de sodă caustică electrolitică cu secții de mase plastice. Creditul industrial, care se ridică la 270 milioane de ruble, îl vom plăti cu mărfuri din producția întreprinderilor arătate mai sus în termen de 10 ani, începînd din momentul intrării lor în funcțiune.

In afară de creditul industrial, guvernul sovietic a acceptat să amîne cu 4 ani restituirea tuturor creditelor acordate țării noastre în perioada 1949—1956."

Entuziasmul cu care au fost primite aceste declarații de către muncitorii, tehnicienii și inginerii din industria chimică s-a oglindit în mitingurile din unitățile productive și institutele de cercetare și proiectare ale Ministerului Industriei Chimice în care salariații și-au manifestat recunoștința și bucuria pentru rezultatul tratativelor romîno-sovietice.

Sub titlul **„Colaborarea romîno-sovietică deschide largi perspective industriei noastre chimice"** ziarul **„Scînteia"** din 12 decembrie 1956, publică interviul acordat de tov. ing. Mihail Florescu, Ministrul Industriei Chimice, în legătură cu construirea unor noi uzine în industria chimică, cu sprijin sovietic, ca urmare a tratativelor romîno-sovietice încheiate de curînd, interviu pe care îl reproducem mai jos.

Intrebare: **In ce constă importanța economică a întreprinderilor chimice menționate în declarația romîno-sovietică?**

Răspuns: In primul rînd trebuie subliniată contribuția de seamă ce o vor aduce aceste uzine în dezvoltarea industriei chimice, ramură de mare viitor în țara noastră.

Se știe că Congresul al II-lea al Partidului Muncitoresc Romîn a inițiat construirea unor noi uzine pentru dezvoltarea industriei chimice. Printre acestea se numără, de pildă, și uzina de îngrășăminte azotoase al cărei șantier a fost deschis anul acesta și urmează să fie pusă în funcțiune în anul 1960. Această uzină se construiește pe baza proiectelor sovietice și a utilajelor ce urmează să ne sosească din U.R.S.S.

La cererea guvernului Republicii Populare Romîne, s-a căzut de acord să se mărească livrările de utilaje din Uniunea Sovietică pentru această uzină, capacitatea proiectată inițial urmînd să fie sporită pînă la 100 000 tone amoniac pe an. Ulterior, uzina va putea fi mărită la 120—130 mii tone amoniac pe an.

Ținînd seamă de nevoile crescînde de îngrășăminte azotoase ale agriculturii noastre, s-a căzut de asemenea de acord, în cadrul acestor

tratative, să fim sprijiniţi să construim într-o etapă ulterioară o nouă uzină de îngrăşăminte azotoase, bazată pe cea mai modernă tehnologie de fabricaţie. Capacitatea în prima etapă va fi de 100 000 tone pe an, cu posibilităţi de creştere pînă la 200 000 tone de amoniac pe an.

Aceste două uzine vor ajunge să producă pînă la 1 milion de tone îngrăşăminte azotoase, folosite îndeosebi în cultura porumbului şi a grîului. Tehnologia de fabricaţie se bazează pe folosirea gazului metan. Uzine de asemenea capacitate sînt considerate, în orice ţară din lume, uzine de capacităţi mari de fabricaţie de amoniac şi îngrăşăminte azotoase.

Însemnătatea construcţiei acestor două mari uzine de îngrăşăminte pentru sporirea recoltelor se poate vedea din următoarele exemple : intrarea în funcţiune a primei etape a uzinei de azot în curs de construcţie, ne va da în campania agricolă 1960—1961 îngrăşăminte pentru cca 3 milioane hectare. Ţinînd seama că folosirea îngrăşămintelor azotoase dă un spor de recoltă de 300 kg grîu şi 500 kg porumb la hectar, oricine poate socoti cu aproximaţie sporul de recoltă ce-l vom obţine pe această cale. Costul îngrăşămintelor azotoase nu se va ridica decît la cel mult a zecea parte din valoarea plusului de recoltă.

Exemplele de mai sus vorbesc în mod grăitor despre însemnătatea ajutorului primit prin construcţia acestor două mari uzine de îngrăşăminte azotoase pentru creşterea producţiei alimentare, pentru ridicarea nivelului de viaţă al poporului nostru.

In legătură cu afirmaţiile unor clevetitori de la posturile de radio şi agenţiile de presă imperialiste, putem arăta că în Romînia burghezo-moşierească n-a existat nici o producţie de îngrăşăminte azotoase, iar întreaga producţie de îngrăşăminte chimice se ridica la ridicola cifră de o mie tone pe an. In anul 1957 producţia de îngrăşăminte chimice va fi de 100 000 tone — de 100 ori mai mult ca în timpul dominaţiei burgheze — iar producţia va creşte an de an, atingînd în 1960 capacităţi de jumătate milion tone şi în 1965 de peste un milion şi jumătate tone.

O importanţă deosebită pentru ridicarea producţiei agricole la hectar o va avea şi construcţia uzinelor de clor şi produse clorurate din complexul chimic ce se construieşte în Moldova. Uzina de clor şi sodă caustică va avea o capacitate de 30 000 tone anual. Pe lîngă această uzină, în cadrul complexului se mai construieşte o uzină de mase plastice vinilice de 15 000 tone anual, instalaţii de insecticide şi fungicide necesare combaterii dăunătorilor din agricultură, precum şi alte produse clorurate ce se folosesc ca solvenţi în industria lacurilor.

Folosirea largă a insecticidelor şi fungicidelor va economisi poporului nostru cantităţi însemnate de produse agricole, costul substanţelor chimice folosite nedepăşind 5% din valoarea acestor produse.

In ce priveşte masele plastice vinilice ele vor fi destinate îndeosebi pentru înlocuirea metalelor. Dat fiind că masele plastice sînt uşoare (de 10 ori mai uşoare faţă de cupru) 1 000 tone din asemenea produse echivalează cu 10 000 tone metale neferoase. Aceste mase plastice se pretează şi la fabricarea unui mare număr de bunuri de consum, cunoscute la noi sub numele de vinilin.

Uzina de cauciuc sintetic, care va folosi drept materie primă gazele petrolifere, se va proiecta la o capacitate de 50 000 tone pe an, cu o primă etapă de 25 000 tone pe an.

Uzina de cauciuc sintetic se proiectează avînd la bază tehnologia cea mai modernă. Ea va produce cauciucul sintetic la rece, care se pretează în foarte bune condiţiuni la fabricarea anvelopelor de bună calitate. Se va acoperi în întregime necesarul de cauciuc sintetic pentru industria de anvelope, articole tehnice şi bunuri de larg consum ; o altă parte va putea fi exportată, cauciucul sintetic fiind unul din cele mai avantajoase mărfuri de export.

După cum vedeţi este vorba de uzine de mare capacitate şi de o importanţă deosebită pentru agricultură şi industria bunurilor de consum popular. Se va crea în acelaşi timp şi un important disponibil pentru export.

Intrebare: **Care sînt avantajele construirii acestor uzine pe baza ajutorului primit din U.R.S.S.?**

Răspuns: După cum se ştie, pentru realizarea acestor uzine Republica Populară Romînă a obţinut un credit industrial, în condiţii deosebit de avantajoase, în valoare de 270 milioane ruble.

Avantajele acordului constau în faptul că plata utilajelor se va face din produsele fabricaţiei realizate în aceste uzine. Plata se va eşalona pe o perioadă de 10 ani, prima rată a creditului urmînd să fie achitată din momentul punerii în funcţiune a fabricilor.

Credite de asemenea natură, cu avantaje indiscutabile pentru ţara noastră, nu s-au obţinut niciodată din partea ţărilor capitaliste ; în vremurile regimului burghezo-moşieresc, ţara noastră era spoliată pentru fiecare dolar pe care-l primea.

Mai trebuie remarcat un avantaj deosebit. Pentru instalaţiile care funcţionează pe baza unor tehnologii noi, dacă se achiziţionează din ţările capitaliste, se plătesc sume importante pentru licenţe de fabricaţie, care uneori echivalează sau chiar depăşesc valoarea utilajului achiziţionat. Or, Uniunea Sovietică ne transmite toate licenţele de fabricaţie fără nici o plată.

In afară de aceasta, Uniunea Sovietică nu face nici un fel de restricții cu privire la numărul muncitorilor, inginerilor și maiștrilor pe care va fi necesar să-i specializăm în fabricile sovietice. Vom fi în măsură să trimitem atîți specialiști cît vor fi necesari, îndeosebi pentru fabricații cu totul noi, cum sînt acele ale cauciucului sintetic și a unor insecto-fungicide care nu s-au mai fabricat niciodată în țara noastră. Aceasta este în spiritul relațiilor de tip nou, socialiste, care stau la baza colaborării dintre țările noastre, colaborare bazată pe ajutor și avantaje reciproce, pe susținerea activă a dezvoltării și înfloririi economiei țărilor socialiste.

***Intrebare:* Cum a contribuit pînă acum colaborarea economică romîno-sovietică la dezvoltarea industriei chimice?**

Răspuns: In decursul primului plan cincinal și din primul an al celui de-al doilea cincinal, industria chimică a construit și construiește un număr important de fabrici pe baza proiectelor și a utilajelor primite din Uniunea Sovietică. Sînt de acum în funcțiune uzinele construite în cadrul „Combinatului chimic I. V. Stalin", fabrica de negru de fum furnale din cadrul Uzinelor „Nicolae Teclu" din Copșa Mică, fabrica de feromangan (în această instalație se poate fabrica și carbid) din cadrul Combinatului chimic din Tîrnăveni și fabrica de antibiotice din Iași. Toate aceste uzine mari au fost construite în interval de 2 pînă la 4 ani, deci într-un timp relativ scurt chiar și pentru țări cu mult mai industriale decît noi. Aceasta se datorește printre altele și livrării prompte a utilajelor comandate și ajutorului care l-am primit la montaj și punere în funcțiune. Fabricile puse în funcțiune au un grad înaintat de automatizare, iar tehnologia relizată este dintre cele mai moderne.

In acest an a înaintat foarte repede construcția uzinelor de acid sulfuric și îngrășăminte fosfatice de la Năvodari cu o capacitate de 40 000 tone acid sulfuric și 100 000 tone îngrășăminte fosfatice care urmează să intre în funcțiune în anul 1958. Sînt create condițiile ca, în anii următori punerii în funcțiune, această capacitate să poată crește la 100 000 tone acid sulfuric și 250 000 tone îngrășăminte fosfatice. In anul acesta a avansat construcția uzinei de produse sodice de la Govora; se montează prima linie, cu o capacitate de 150 000 tone anual, care va fi pusă în funcțiune în acest cincinal, creîndu-se în același timp condițiunile construirii în anii următori a încă două linii, de aceeași capacitate, după necesitățile economiei naționale. Utilajele pentru aceste uzine au și sosit pe șantiere și a început montajul lor. De asemenea, a sosit complet utilajul pentru construirea unui cuptor electric de mare capacitate pentru fabricarea electrocorindonului, care va fi montat în cadrul uzinelor „Carbochim" din Cluj.

S-a terminat proiectul fabricii de medicamente de sinteză, care urmează să se construiască în acest cincinal în Moldova și care va acoperi necesarul țării în produse antipiretice, sulfamide, vitamine etc.

In afara construirii acestor fabrici de o importanță deosebită pentru dezvoltarea industriei chimice și a economiei naționale, un ajutor substanțial l-am primit pe linia colaborării tehnico-științifice. Un număr mare de procese tehnologice de fabricație a unor importante produse chimice ne-au fost predate fără plată. Pe baza acestor documentații, institutele noastre de proiectări au realizat o serie de instalații și fabrici. Asemenea procese tehnologice au fost primite în sectorul medicamentelor, coloranților, insecticidelor, maselor plastice etc.

In ultimii ani, sute de muncitori, ingineri și maiștri din Republica Populară Romînă au făcut specializarea în numeroase uzine din Uniunea Sovietică, unde au fost primiți cu o deosebită dragoste, creîndu-li-se condiții dintre cele mai bune pentru specializarea lor.

Noul ajutor pentru construirea unor importante întreprinderi chimice este consecința firească a legăturii trainice de prietenie socialistă care leagă popoarele noastre, de la eliberarea țării de sub jugul fascismului, de-alungul anilor de reconstrucție, în epoca de construire a socialismului în țara noastră.

Colaborarea frățească cu Uniunea Sovietică și toate țările socialiste asigură înflorirea economiei noastre, dezvoltarea unor ramuri ale ei care contribuie direct la ridicarea nivelului de trai al maselor. Prietenia și într-ajutorarea cu Uniunea Sovietică și celelalte țări socialiste corespunde celor mai vitale interese ale poporului nostru.

CADRELE TEHNICE DIN INDUSTRIA CHIMICĂ

Prof. dr. ing. E. BRATU
Laureat al Premiului de Stat

INDUSTRIA chimică modernă se caracterizează printr-o vertiginoasă şi multilaterală dezvoltare, ca efect al înlocuirii empirismului cu rezultatele cercetărilor ştiinţifice, şi printr-o diversitate şi complexitate extraordinară a materiilor prime, mijloacelor de lucru şi produselor obţinute. Chimia lucrează acum cu peste o jumătate de milion de substanţe naturale şi sintetice, foloseşte presiuni de la vid înaintat pînă la mii de atmosfere, temperaturi de la aproape zero absolut pînă la zece mii de grade, fermenţi, catalizatori şi toate formele de energie. Pentru construirea aparatelor ei, industria chimică utilizează aproape toate materialele existente. Vechile procedee discontinue, rudimentare, sînt astăzi înlocuite cu procedee catalitice, intensive, continue, automatizate, de mare randament, producţie şi productivitate, rezultate din idei ingenioase şi din cercetări teoretice şi experimentale laborioase.

O altă caracteristică a industriei moderne în general şi a industriei chimice în special, este ritmul din ce în ce mai accelerat al schimbării procedeelor de fabricaţie. Produsele sînt înlocuite cu altele care au proprietăţi superioare, procedeele de fabricaţie sînt schimbate cu altele mai economice, utilajele cu productivitate mai mare înlocuiesc pe cele care, cu puţini ani în urmă, erau considerate ca aparate perfecţionate.

În fabricaţii atît de complexe, controlul analitic manual sau automat prin instrumente de măsură, înregistrare şi autoreglare, care controlează toţi parametrii măsurabili, are o importanţă determinantă.

Toxicitatea şi agresivitatea substanţelor şi diversitatea mijloacelor folosite, impun măsuri de protecţie mai complexe decît în multe alte ramuri industriale.

Acest complex coordonat de teorii, cercetări, procedee şi instalaţii care au la baza lor raţiuni ştiinţifice, tehnice, economice şi sanitare, reprezintă noţiunea de industrie chimică modernă.

În crearea şi dezvoltarea industriei chimice, rolul muncii intelectuale este predominant, fapt care se dovedeşte şi prin marea productivitate medie pe muncitor în industria chimică. Mai mult, raportul între munca intelectuală şi munca manuală creşte continuu şi obligator.

Această muncă intelectuală de creaţie şi perseverare, în toate formele ei de studiu, concepţie, iniţiere, executare şi verificare, revine cadrelor tehnice de toate gradele.

Chimia este o disciplină care atrage pe elevii şcolilor medii. Ei se prezintă în număr de şapte pînă la zece pentru un loc la concursurile de admitere în facutăţile de chimie industrială ale institutelor politehnice. Greşeala este nesocotirea faptului că politehnica şi cariera de inginer chimist pretinde mult mai mult decît numai chimie. Matematica, fizica, limbile străine şi o cultură generală sînt cel puţin tot atît de necesare. Se poate spune că tocmai chimia nu trebuie să fie criteriul de alegere la examenul de admitere, fiindcă ea va fi cu siguranţă învăţată în facultate. Sînt îndreptăţite speranţele de îmbunătăţire a pregătirii cadrelor prin organizarea învăţămîntului mediu pe 11 ani şi nu trebuie să se amîne studierea avantajelor ce ar decurge din prelungirea lui la 12 ani.

Se discută mult asupra gradului de specializare în institutele de învăţămînt superior. Desigur nu este posibil ca un om să-şi poată însuşi toată diversitatea de cunoştinţe cerute de industria chimică modernă. O dublă specializare este necesară : o specializare pe ramuri ale industriei chimice şi o specializare funcţională în cercetători, proiectanţi, constructori de utilaje, ingineri de uzină şi cadre didactice. Prima specializare se face mai mult în şcoală, cealaltă mai mult la locul de producţie. În şcoală, specializarea trebuie dozată fără exagerare, fără tendinţă de orientare spre învăţămîntul monotehnic care este indicat pentru maiştri, dar dăunător pentru ingineri, dacă se ţine seama de ritmul rapid al progresului

și de valorificarea optimă a timpului de școlarizare. Pregătirea în institutele politehnice trebuie să aibă ca obiectiv crearea unui orizont tehnic larg și clar prin insistare asupra disciplinelor fundamentale, prin antrenarea gîndirii studenților, prin cultivarea imaginației tehnice și a spiritului de inițiativă în rezolvarea problemelor noi. Cu o astfel de pregătire, inginerul absolvent se va putea adapta ușor și repede la oricare sarcină ce i se va da în producție.

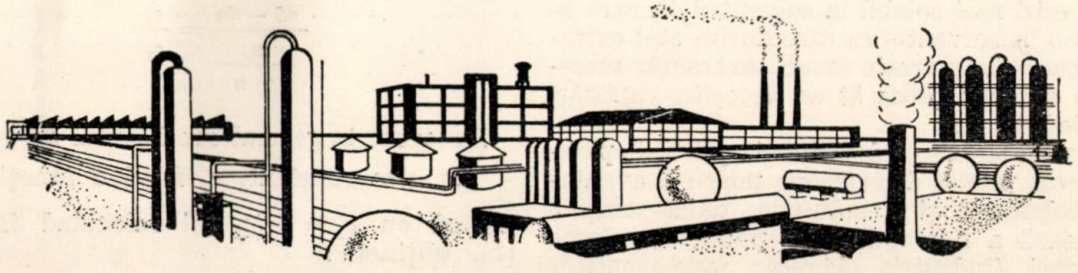
Adevărata specializare se face la locul de muncă și durează toată viața; pentru aceasta este însă necesar ca inginerul să plece din școală cu o solidă pregătire fundamentală și cu dragoste de a învăța. Un inginer care nu citește și nu studiază continuu și perseverent, pierde de fapt această calificare, coborînd la nivelul maistrului rutinier.

Inginerii din producție cer din ce în ce mai insistent înființarea unor cursuri de reactualizare a cunoștințelor și a unor cursuri de perfecționare. Pentru medici și pentru profesorii de învățămînt mediu există astfel de cursuri. Organizarea lor și în sectorul industriei chimice de către Ministerul Învățămîntului în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice și cu ASIT-ul se impune cu toată urgența.

Învățămîntul chimic, învățămînt în cea mai mare parte experimental, nu poate da roadele scontate fără o bază materială corespunzătoare. În laboratoare cu aproape numai aparate de acum 20—30 de ani sau înzestrate numai cu o mică parte din utilajul necesar, pregătirea cadrelor nu poate să corespundă cerințelor. Formalități contabile complicate îngreunează procurarea aparatelor și chiar a materialelor mărunte care se găsesc ușor pe piață. Pentru fiecare lucru necesar cercetării se cere prevederea lui în planul de aprovizionare întocmit cu un an înainte. Noi sîntem convinși că investițiile care se vor face pentru înzestrarea laboratoarelor facultăților vor fi dintre cele mai fructuoase prin ridicarea pregătirii cadrelor și prin dezvoltarea producției științifice a facultăților.

ASIT-ului îi revin sarcini pentru ridicarea cadrelor din producție.

Colaborarea multilaterală cu Ministerul Învățămîntului și Ministerul Industriei Chimice, organizarea de cursuri de perfecționare și de reactualizare a cunoștințelor pentru inginerii din producție, sprijinirea studenților la practica din producție prin cercurile din întreprinderi, sprijinirea și îndemnarea inginerilor spre studii de specialitate, sînt activități cu care ASIT-ul poate contribui în modul cel mai eficace la formarea cadrelor și prin aceasta la dezvoltarea unei industrii chimice moderne în țara noastră.



O TEORIE A EXTRACȚIEI DIFERENȚIALE CU SOLVENȚI INMISCIBILI

Prof. I. V. ROBU

IMPORTANȚA proceselor de extracție continuă în contracurent și cocurent, precum și a extracției succesive (contact multiplu cu solvent proaspăt), este bine cunoscută în tehnologia chimică și a petrolului, bazele treoretice ale acestor procese fiind de mult stabilite și aplicate pe scară industrială. [1]. Aplicat industrial pe o scară mai mică, dar foarte des întrebuințat în laborator sub denumirea de „perforator", este procesul de extracție cu solvenți inimiscibili redat în fig. 1 [2], [3], [4].

Vaporii de solvent S condensează în condensatorul R și apoi solventul este introdus (fin

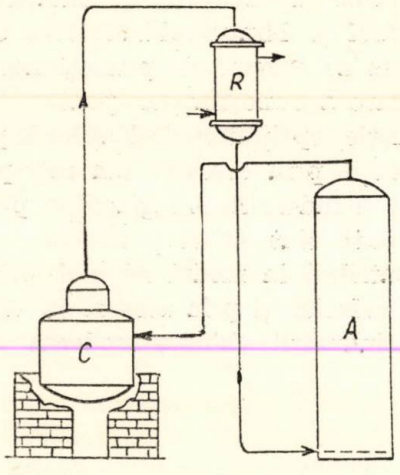


Fig. 1

divizat) în extractorul A, în care se află soluția conținînd solutul. Îmbogățit în solut, solventul trece prin preaplin în cazanul de distilare C ș.a.m.d. pînă cînd soluția din A este epuizată.

Întrebuințarea acestui sistem de extracție „continuă" se recomandă în cazurile cînd solutul este mai solubil în solventul în care se află, decît în solventul cu care dorim să-l extragem, deoarece în aceste cazuri, extracția succesivă cu solvent proaspăt ar necesita cantități mari de solvent.

Este neîndoelnic că datorită simplității aparaturii, acest proces de extracție poate fi avantajos întrebuințat și în industrie, dacă soluțiile ce urmează a fi tratate nu reprezintă volume prea mari (industria chimică, farmaceutică, extragerea antibioticelor, etc).

Din punct de vedere operativ, acest proces, în comparație cu extracția succesivă, apare ca un proces continuu; în realitate însă el este discontinuu, deoarece după epuizarea soluției, vasul de extracție trebuie încărcat cu soluție proaspătă.

După cîte cunoaștem, teoria acestui proces de extracție, mecanismul și parametrii de care depinde, nu au constituit obiectul vreunei publicații.

În cele ce urmează vom cerceta aspectul teoretic al acestui proces, al cărui mecanism apare de la prima vedere ca *diferențial*, deoarece cantități infinitezimale de solvent îmbogățit cu solut se separă și părăsesc soluția în aceeași măsură în care cantități infinitezimale de solvent proaspăt sînt introduse în soluție.

Admițînd acest mecanism, rezultă că relațiile care stau la baza procesului vor fi diferențiale. Acestea trebuie să redea — în orice stadiu al procesului — interdependența parametrilor fundamentali: cantitățile de solvenți, concentrațiile solutului și coeficientul de repartiție a solutului în solvenții inmiscibili.

Din lipsa unui termen adecvat și ținînd seamă de mecanismul procesului, credem indicat a-l numai *extracție diferențială*.

Deducerea ecuației diferențiale

Fie „a" solventul 1 (în greutate, moli sau volum *) în care este dizolvat solutul „n" (în greutate, moli sau volum). Dacă introducem în această soluție cantitatea „dS" din solventul 2 (în greutate, moli sau volum), acesta va extrage cantitatea „dn" de solut (în greutate, moli sau volum). Notînd cu „c_1" și „c", concentrațiile solutului în cele două faze în orice moment al procesului și ținînd seamă de faptul că solutul *dispare* din soluție și admițînd că fazele sînt în echilibru, vom putea scrie pentru orice stadiu al procesului:

$$\frac{\frac{-dn}{dS-dn}}{\frac{n}{a+n}} = \frac{c_1}{c_2} \qquad (1)$$

Deoarece în general coeficientul de repartiție $\frac{c_1}{c_1}$ nu este constant, c_1 fiind o funcție de c_2, notînd cu $c_1 = f(c_2)$ și înlocuind în ecuația (1), obținem:

$$\frac{-dn}{dS-dn} = \frac{n}{a+n} \cdot \frac{f(c_2)}{c_2} \qquad (2)$$

*) Dacă lucrăm cu volume, trebuie să admitem aditivitatea acestora.

Inversînd și simplificînd, obținem din ecuația (2)

$$\frac{dS}{dn} = 1 - \frac{(a+n)c_2}{n.f(c_2)} \qquad (3)$$

Cum în orice moment : $c_2 = \frac{n}{a+n}$ (4), prin diferențiere obținem :

$$dn = a\,\frac{dc_2}{(1-c_2)^2} \qquad (5)$$

Înlocuind expresiile din ecuația (4) și ecuația (5) în ecuația (3) vom avea :

$$dS = a\left[1 - \frac{1}{f\,(c_2)}\right]\frac{dc_2}{(1-c_2)^2} \qquad (6)$$

Integrînd între limitele $S = O$ și $S = S$,

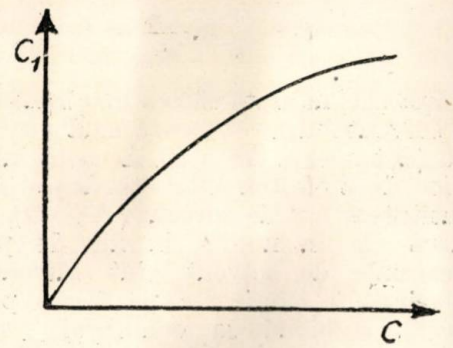


Fig. 2

respectiv între concentrațiile C_{02} și C_2, ecuația (6) trece în :

$$\int_S^0 dS = a\int\left[1 - \frac{1}{f\,(c_2)}\right]\cdot\frac{dc_2}{(1-c_2)^2}$$

de unde :

$$S = a\,.\int_{c_2}^{c_{02}}\left[\frac{1}{f\,(c_2)} - 1\right]\cdot\frac{dc_2}{(1-c_2)^2} \qquad (7)$$

Aceasta este ecuația de bază a extracției diferențiale și — după cum se vede — permite calcularea cantității de solvent S necesară pentru a reduce concentrația solutului din soluție de la concentrația inițială c_{02} la concentrația dorită c_2, dacă, bineînțeles, se cunoaște funcția $f\,(c_2)$.

În cazul particular $c_1 = kc_2$, în care $k =$ constant, integrarea ecuației (7) duce la rezultatul :

$$S = a\left(\frac{1}{k} - 1\right)\frac{(c_{02}-c_2)}{(1-c_{02})\,(1-c_2)} + \frac{1}{k}\,ln\,\frac{c_{02}\,(1-c_2)}{c_2(1-c_{02})}$$

Pentru alte cazuri ($c_1 = kC_2^m$ sau dacă $c_1 = f\,(c_2)$ nu are o expresie analitică simplă, integrarea ecuației (7) se face mai avantajos grafic, reprezentînd funcția $a\left(\frac{1}{c_1} - 1\right)\frac{1}{(1-c_2)^2}$ față de c_2 și integrînd între limitele c_{02} și c_2. Pentru aceasta, din $c_1 = f(c_2)$ stabilită experimental și redată în fig. 2 se citește valoarea lui c_1 pentru diferite valori a lui c_2 și se reprezintă funcția

$$a\left(\frac{1}{c_1} - 1\right)\frac{1}{(1-c_2)^2}$$

apoi se integrează grafic.

Verificarea ecuației extracției diferențiale

Deducerea relației (7) s-a făcut în ipoteza că între cele două faze lichide echilbrul este atins

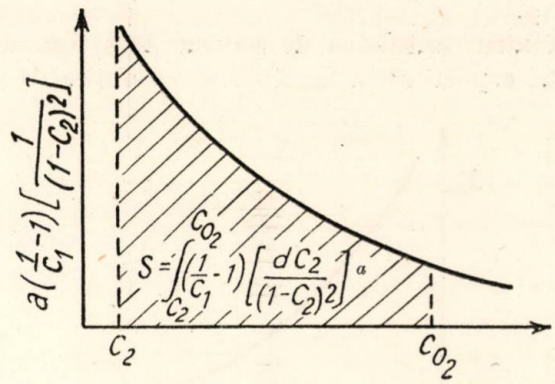


Fig. 3

în orice stadiu al procesului. Pentru a verifica experimental ecuația (7) va trebui să realizăm această condiție și întrucît deocamdată nu dispunem de vreun criteriu de evaluare a gradului de atingere a echilibrului nici pentru aparatele mai prefecționate, prevăzute cu distribuire prin plăci poroase, agitare mecanică, etc., vom recurge la o demonstrare indirectă a justeții relației (7), pentru cazul cînd $\frac{c_1}{c_2}$ = constant.

Fie S cantitatea totală de solvent întrebuințată într-o extracție succesivă (contact multiplu) realizată într-un număr „p" de operații și fie ΔS_1, $\Delta S_2 \ldots \Delta S_p$ porțiunile de solvent în fiecare operație. După cum se știe, cea mai bună exploatare a solventului se realizează în cazul cînd porțiunile de solvent întrebuințate sînt egale, adică $\Delta S_1 = \Delta S_2 \ldots \Delta S_p = \Delta S$. Dacă exprimăm concentrațiile solutului în solvenți în dimensiunile kg solut/1 kg solvent (sau moli solut 1 mol solvent și notăm cu „a" kg (sau moli) de solvent care inițial conțin „x_0" kg (sau moli) solut/1 kg (sau mol) solvent și prin

k constanta de repartiție a solutului, cunoscuta relație a extracției succesive :

$$x_p = x_0\left(\frac{a}{a + k\Delta S}\right)^p \qquad (8)$$

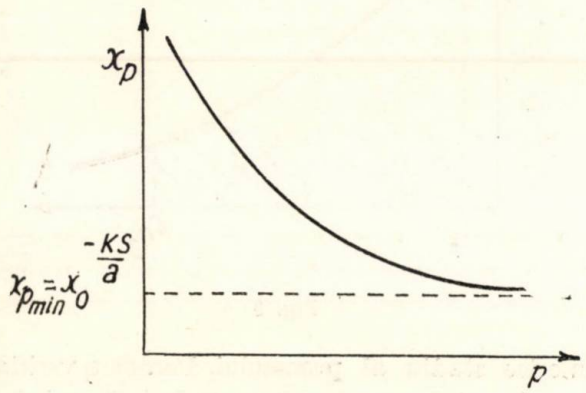
permite calcularea concentrației finale x_p după „p" extracții cu porțiuni egale de solvent (ΔS).

Deoarece, conform celor de mai sus $\Sigma(\Delta S) = p\,\Delta S = S$, obținem prin înlocuirea lui ΔS în ecuația (8) :

$$x_p = x_0\left(\frac{a}{a + \frac{kS}{p}}\right) = x_0\left(\frac{ap}{ap + kS}\right)^p \qquad (9)$$

Dacă reprezentăm x_p în funcție de p (fig.4 obținem o curbă descrescătoare cu creșterea lui p.

Pentru cantitatea de solvent dată, cea mai bună exploatare a acestuia se va obține la un



F'g. 4

număr de operațiuni p pentru care x_p este minim. Anulînd diferențiala $\frac{dx_p}{dp}$ sau $\frac{d \ln x_p}{dp}$, vom obține minimul funcției și valoarea lui p, pentru $x_{p_{min}}$.

Din ecuația (9) prin logaritmare și diferențiere

$$\ln x_p = \ln x_0 + p \ln\left(\frac{ap}{ap + kS}\right)$$

$$\frac{d \ln x_p}{dp} = \frac{kS}{ap + kS} + \ln\frac{ap}{ap + kS} =$$

$$= \frac{kS}{ap + kS} + \ln\frac{a}{a + \frac{kS}{p}}$$

Din ecuația (10) se vede că $\frac{d \ln x_p}{dp} = 0$ pentru $p = \infty$ și în consecință, valoarea minimă a lui x_p va fi dată de ecuația (9) în care $p \to \infty$.

Nedeterminarea obținută se ridică prin l' Hopital, scriind ecuația (9) ca mai jos și trecînd apoi la limită :

$$\ln\frac{x_p}{x_0} = p \ln\frac{a}{a + \frac{kS}{p}} = \frac{\ln\frac{a}{a + \frac{kS}{p}}}{\frac{1}{p}}$$

$$\lim_{p \to \infty} \ln\frac{x_p}{x_0} = \frac{\frac{kS}{(ap + kS)p}}{-\frac{1}{p^2}} = -\frac{kS}{a}$$ și de aici

$$x_{p_{min}} = x_0^{-\frac{kS}{a}} \qquad (11)$$

și

$$S = \frac{a}{k} \ln\frac{x_0}{x_{p_{min}}} \qquad (12)$$

Ecuația (11) ne arată că cea mai bună exploatare a solventului se realizează cînd $p \to \infty$ și deci $\Delta S \to 0$ (deoarece $p.\ \Delta S = S$). Aceasta înseamnă că în loc de a efectua extracția de p ori ($p \to \infty$) cu cantitatea ΔS de solvent ($\Delta S \to 0$), putem considera că un număr infinit de porțiuni infinitezimale de solvent sînt introduse *în mod continuu în soluție* și după fiecare porțiune introdusă, stabilindu-se echilibrul, solventul îmbogățit în solut se separă din soluție. Se vede ușor că acest mecanism se suprapune intocmai mecanismului extracției diferențiale și în consecință relația de bază a acestui proces : ecuația (1)

$$\frac{-dn}{dS - dn} = \frac{n}{a + n}\frac{c_1}{c_2}$$

trebuie să ducă la același rezultat. (ecuația 11 sau 12).

Într-adevăr, dacă notăm cu y și x concentrațiile la echilibru a solutului în cei doi solvenți în kg solut/1 kg solvent (sau moli solut/1 mol solvent), vom avea :

$$c_1 = \frac{y}{1 + y} \text{ și } c_2 = \frac{x}{1 + x}$$

de aici :

$$y = \frac{c_1}{1 - c_1} \text{ și } x = \frac{c_2}{1 - c_2}.$$

Dacă $y = kx$ și introducem valorile de mai sus, obținem $\frac{c_1}{1 - c_1} = k\frac{c_2}{1 - c_2}$ și de aici :

$$c_1 = \frac{k}{\frac{1}{c_2} + k - 1} \qquad (13)$$

Cum însă $c_2 = \frac{n}{a+n}$, prin înlocuire în (13) obținem :

$$c_1 = k\frac{n}{a+kn} \tag{14}$$

Înlocuind pe c_1 din (14) în ecuația (1) rezultă $\frac{-dn}{dS-dn} = \frac{kn}{a+kn}$ și de aici prin inversare și reducere :

$$\frac{-dS}{dn} = \frac{a}{kn} \tag{15}$$

Integrînd între limitele $S = O$ și $S = S'$ respectiv $n = n_0$ și $n = n_p$, obținem :

$$-\int_S^0 dS = \frac{a}{k}\int_{n_p}^{n_0}\frac{dn}{n}\ ;\ S = \frac{a}{k}\ln\frac{n_0}{n_p} \tag{16}$$

Dar $n_0 = a\,x_0$ și $n_p = a\,x_p$, deci : $S = \frac{a}{k}\ln\frac{x_0}{x_p}$ q.e.d.

Aspectul practic al extracției diferențiale

Este util a considera pe de o parte *gradul* de recuperare a solutului din soluție, pe de altă parte *eficacitatea* extracției.

Notăm cu n_0 = cantitatea (kg, moli) inițială de solut în solventul a (kg, moli).

n_t = cantitatea (kg, moli) finală teoretică de solut după extracție cu solventul S (echilibru teoretic între faze).

n_r = cantitatea (kg, moli) finală reală de solvent după extracție cu solventul S (echilibru între faze neatins).

În acest caz gradul *teoretic* de recuperare =

$$= \frac{n_0 - n_t}{n_0} = R_t = 1 - \frac{n_t}{n_0} \tag{17}$$

gradul *real* de recuperare =

$$= \frac{n_0 - n_r}{n_0} = R_r = 1 - \frac{n_r}{n_0} \tag{18}$$

iar eficacitatea extracției :

$$E = \frac{R_r}{R_t} = \frac{n_0 - n_r}{n_0 - n_t} \tag{19}$$

Este evident că R_t depinde numai de a, S și coeficientul de repartiție [forma curbei $c_1 = f(c_2)$], pe cînd R_r și E depind de gradul de atingere a echilibrului.

Pentru a calcula aceste mărimi din date experimentale cu ajutorul ecuației (7), va trebui să le exprimăm în concentrațiile respective c_{02}, c_{t2} c_{r2}.

Vom avea :

$$c_{02} = \frac{n_0}{n_0 + a}\ ;\ c_{t2} = \frac{n_t}{n_t + a}\ ;\ c_{r2} = \frac{n_r}{n_r + a}$$

Rezolvînd în n_0, n_t, și n_r și înlocuind în expresiile (17), (18), (19), obținem :

$$R_t = 1 - \frac{c_{t2}}{1 - c_{t2}}\left(\frac{1}{c_{02}} - 1\right) \tag{17'}$$

$$R_r = 1 - \frac{c_{r2}}{1 - c_{r2}}\left(\frac{1}{c_{02}} - 1\right) \tag{18'}$$

$$E = \frac{1 - \frac{c_{t2}}{1 - c_{r2}}\left(\frac{1}{c_{02}} - 1\right)}{1 - \frac{c_{t2}}{1 - c_{t2}}\left(\frac{1}{c_{02}} - 1\right)} \tag{19'}$$

Pentru a determina pe R_t, vom reprezenta curba de sub integrala ecuației (7) și vom duce

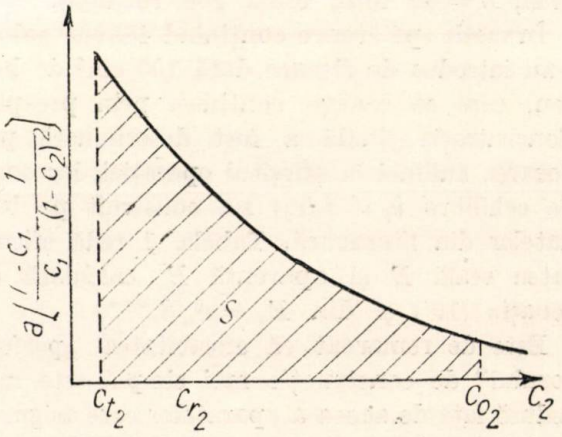


Fig. 5

o verticală prin c_{t2} în așa fel încît suprafața de sub curbă cuprinsă între c_{02} și c_{t2} (fig. 5) să

Tabela 1

Tub distribuție			Placa G_2			Placa G_3			Tub distr.+agit.		
cm³/min	E	E_a	cm³/min	E	E_a	cm³/min	E	E_a	cm³/min	E	E_a
50	0,15	0,023	12,5	0,84	0,45	11,4	0,94	0,68	12,5	0,95	0,69
12	0,15	0,023	4	0,83	0,43	4	0,95	0,69	—	—	—
4	0,15	0,023	2,5	0,83	0,43	2,5	0,94	0,68	—	—	—

aibă valoarea S, apoi vom calcula R_t (ecuația 17′).

Pentru calculul lui R_r se înlocuiește în expresia (18′) valoarea experimentală c_{r2}.

Făcînd raportul $\frac{R_r}{R_t}$ obținem evident valoarea eficacității medii*) E a extracției (ecuația 19′).

La prima vedere s-ar părea că eficacitatea extracției ar putea fi egală cu raportul dintre cantitatea teoretică (S_t) și cantitatea reală (S_r) de solvent necesară obținerii concentrației c_{r2}. Se poate demonstra teoretic (și se verifică și experimental prin datele tabelei 1), că această eficacitate $E_a = S_t/S_r$ este *aparentă* și că la cantitatea dată de solvent, raportul E_a/E este cu atît mai mic cu cît c_{r2} este mai mic, respectiv cu cît eficacitatea reală este mai mică.

Determinarea experimentală a eficacității unor aparate de extracție de laborator s-a făcut întrebuințînd o soluție apoasă de anilină**) din care s-a extras anilina cu benzen, variind gradul de dispersie și debitul solventului. S-au întrebuințat vase spălătoare ($\varnothing = 6$ cm; $H = 20$ cm; Schott Jena): 1) cu plăci poroase (G_2 și G_3); 2) cu tub de distribuție ($\varnothing = 3$ mm); 3) cu tub de distribuție și agitare mecanică (spirală de metal, 15 mm diametrul spiralei, $L = 60$ mm, circa 200 rot/min).

În vasele spălătoare conținînd 485 cm³ soluție s-au introdus de fiecare dată 100 cm³ de benzen, care se scurge continuu prin preaplin. Concentrația finală a fost determinată prin dozarea anilinei la sfîrșitul operației, iar curba de echilibru $c_1 = f(c_2)$ s-a construit pe baza datelor din literatură. Tabela 1 redă eficacitatea reală E și aparentă E_a calculată din ecuația (19′) și din $E_a = S_t/S_r$***)

Este de remarcat că eficacitatea „perforatorului" de construcție mai simplă este mult redusă față de aceea a aparatelor care asigură o mai bună dispersiune a solventului, precum și faptul că variația în limite relativ largi a debitului de solvent nu are efect asupra eficacității medii reale a extracției. De asemenea, se observă că eficacitatea aparentă (E_a) nu poate servi drept criteriu pentru gradul de atingere a echilibrului.

Cu ajutorul ecuației (19′) putem însă urmări eficacitatea reală a sistemului de extracție diferențială de la caz la caz, și aduce îmbunătățiri prin modificarea corespunzătoare a parametrilor fizici mai importanți. (Gradul de dispersie, înălțimea stratului de soluție, temperatura sistemului etc.).

Relația (7) permite și urmărirea variației concentrației solutului în ambele faze în tot timpul procesului.

Admițînd echilibrul practic atins, și dînd valori arbitrare lui c_2 ($c_2 < c_{02}$) se poate determina cantitatea corespunzătoare de solvent sau — dacă solventul se introduce cu debit constant și deci $S = b.t.$ — timpul necesar pentru a obține o anumită concentrație. Procedînd în felul acesta, vom obține fie funcția $c_2 = f(c)$, fie funcția $c_2 = \pi(t)$. Pentru a afla concentrația solutului în solvent în orice moment, nu avem decît a citi din curba de echilibru redată în fig. 2 valoarea corespunzătoare pentru c_1 la valoarea dată lui c_2, respectiv lui t.

În cazul cînd $\frac{y}{x}$ = constant (în dimensiunile kg/kg sau moli/moli), din $t = \frac{S}{b}$ și ecuația (12) obținem:

$$x = x_0 e^{-\frac{b}{a}kt} \quad \text{și} \quad y = kx = kx_0 e^{-\frac{b}{a}kt}$$

în care x și y sînt concentrațiile în soluție și solvent la timpul t.

După cum se vede, aceste curbe au ca asimptotă axa absciselor și sînt cu atît mai abrupte cu cît grupul $\frac{b}{a}k$ este mai mare; după cum $k \lesseqgtr 1$ curbele y sînt deasupra sau dedesubtul curbelor x și deci concentrația solutului în solvent într-un moment dat este mai mare sau mai mică decît în soluție.

Este de notat că dacă concentrațiile se exprimă în unități de masă (kg solut la 1 kg solvent), ecuația fundamentală a extracției cu solvenți nemiscibili (ec. 2) poate fi integrată direct și în cazul cînd $c_1 = f(c_2)$.

Notînd cu y și x aceste concentrații la echilibru, legea echilibrului va fi în general: $y = Kx^m$ $m \lesseqgtr 1$ fiind, după gradul de asociere sau disociere a solutului în cei doi solvenți.

Deoarece în ec. (2) $c_2 = \frac{n}{a+n}$ aceasta devine prin simplificare:

$$\frac{-dn}{-dn+dS} = f(c_2) = c_1 \text{ și de aci: } 1 - \frac{dS}{dn} = \frac{1}{c_1},$$

*) Este de așteptat ca E să variaze în cursul extracției chiar dacă cpndițiile de contactare nu se schimbă. Variația lui E poate fi urmărită, determinînd mai multe concetrații c_{r2} și aplicînd procedura de mai sus.

**) 3,08% anilină, $t = 20°C$

***) S este valoarea integralei ecuației (7) între limitele c_{02} și c_2 determinat experimental.

adică

$$-\frac{dn}{dS} = \frac{1}{\frac{1}{c_1} - 1} = \frac{c_1}{1 - c_1} = y \qquad (20)$$

Pe de altă parte, din $c_2 = \frac{n}{a+n}$ se obține $\frac{a}{n} + 1 = \frac{1}{c_2}$ sau

$$\frac{n}{a} = \frac{1}{\frac{1}{c_2} - 1} = \frac{c_2}{1 - c_2} = x \qquad 21)$$

Din $y = K x^m$ și ec. (20) se obține $\frac{-dn}{ds} = K x^m$, (22)

iar din ec. (21) : $— dn = — a dx$, care împreună cu (22) duce la

$$\frac{-a dx}{dS} = K x^m \; ; \; — dS = \frac{a}{K} \frac{dn}{x^m} \qquad (23)$$

Integrînd între limite, ec. (23) ne dă :

$$S = \frac{a}{K} \int_x^{x_0} \frac{dx}{x^m} = — \frac{a}{K} \frac{x^{-(m-1)}}{(m-1)} \Bigg|_x^{x_0} =$$

$$= \frac{a}{K(m-1)} \left[\frac{1}{x^{m-1}} — \frac{1}{x_0^{m-1}} \right] \qquad (24)$$

Rezolvînd ec. (24) în x obținem finalmente :

$$x = x_0 \left[\frac{(m-1) KS}{a} x_0^{m-1} + 1 \right]^{\frac{1}{1-m}} \qquad (25)$$

Prin logaritmare, ec. (25) devine :

$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{1}{1-m} \ln \left[\frac{(m-1) KS}{a} x_0^{m-1} + 1 \right]$, care pentru $m = 1$, adică în cazul $y = Kx$ duce la o nedeterminare. Aplicînd și aci regula l'Hopital, obținem :

$$\lim_{m \to 1} \ln \frac{x}{x_0} = — \left[\frac{KS}{a} x_0^{m-1} + \frac{(m-1)^2 KS}{a} x_0^{m-2} \right] =$$

$$= — \frac{KS}{a}.$$

De aci $\frac{x}{x_0} = e^{-\frac{KS}{a}}$; $x = x_0 e^{-\frac{KS}{a}}$ adică ec. 11 (q. e.d.)

Acest articol constituie prima parte a unei serii de cercetări în legătură cu extracția, adsorbția și cromatografia.

Bibliografie

[1] *Scherwood T. K.* : Absorbtion and Extraktion, New-York 1937.

[2] *Ullman* : Enzycl. der Techn. Chem. vol. III 1933.

[3] *Gatterman L.* : Die Praxis des org. Chemikers, Berlin 1926.

[4] *Berlin A. I.* : Tehnica lucrărilor de laborator în chimia organică. Tradus din limba rusă, Editura Tehnică 1955.

EXTRAGEREA OXIDULUI DE BERILIU DIN MINEREURILE INDIGENE *)

Prof. ing. A. LUPU și ing. M. DINESCU

ÎN ultimul timp, beriliul a căpătat numeroase întrebuințări pentru materiale de foarte mare refractaritate, (BeO avînd temperatura de topire 2570°C), pentru aliaje cu proprietăți foarte importante (avînd duritate 370 HB, rezistența la rupere 150 kg/mm², coroziune foarte mică, elasticitate deosebită, rezistență la uzură), în roentgenografie ca metal și ca sursă de neutroni de mare importanță pentru tehnica atomică.

Metalurgia lui nu este nouă, însă metodele de lucru cu diferitele lor variante, sînt destul de numeroase.

Puritatea beriliului este un element de bază pentru utilizarea lui ; aceasta se realizează relativ ușor în procesul obținerii metalului sau aliajelor, sau după obținerea metalului. Ca primă fază importantă este obținerea oxidului de beriliu care se prelucrează ulterior pentru obținerea beriliului metalic.

Extragerea oxidului de beriliu din beriliu se poate realiza prin mai multe procedee, care constau în folosirea diverșilor reactivi pentru a pune în libertate beriliul :

— Procedeul cu silicofluorură de sodiu sau silicofluorură de sodiu și carbonat de sodiu [6, a].

— Procedeul cu tetrafluorură de siliciu și fluorură de sodiu [6, b, c], acid fluorhidric [6, d, e], fluorură de amoniu [6, g, l] sau fluorură de calciu [6, f].

— Procedeul sulfat, bazat pe diferența de solubilitate a sulfaților [6, l, j, k) în urma atacului cu acid sulfuric a materialului obținut prin sinterizare la 1000°C sau prin amestecarea cu var și topire la 1400...1500°C.

— Procedeul cu var și bicarbonat de sodiu [6].

— Procedeul cu carbonat de amoniu [6, l, m].

— Procedeul cu alcalii (hidrat de sodiu, carbonat de calciu, carbonat de sodiu).

— Procedeul calcinării și atac cu acid sulfuric [6, n].

— Procedeul pentru obținerea sulfurii de beriliu cu pirită sau sulfură de carbon [6].

*) S-a realizat la Institutul de cercetări miniere și metalurgice, 1953.

— Procedeul topirii la 1500 . . . 1600°C în cuptor electric și granulării în apă, urmată de atac cu acid sulfuric (60 . . 66° Bé).

Beriliul metalic se obține relativ ușor prin electroliza halogenurilor sau reducerea halogenurilor cu ajutorul altor metale (K, Na, Ca, Mg, Cu) [6], [1], [2], [3].

— Clorura de beriliu necesară electrolizei sau reducerii se obține prin clorurarea oxidului în prezența carbonului la 700°C [6] și purificarea de impurități prin volatilizare în curent de hidrogen. Purificarea beriliului metalic se face prin topire în creuzete de oxid de beriliu la 1400°C în atmosferă de hidrogen și retopire în vacuum (10^{-3} mm Hg) [6], [10].

Extragerea oxidului de beriliu

Materialul cu care s-a lucrat a avut următoarea compoziție: 10,5 % BeO; 65,5 % SiO_2; 18,2 % Al_2O_3; 1,13 % Fe_2O_3; 12 % MgO; 0,98 % CaO; 0,92 % P. C. și urme de Na_2O și K_2O.

Din metodele existente s-a ales procedeul sulfat care nu necesită o aparatură specială

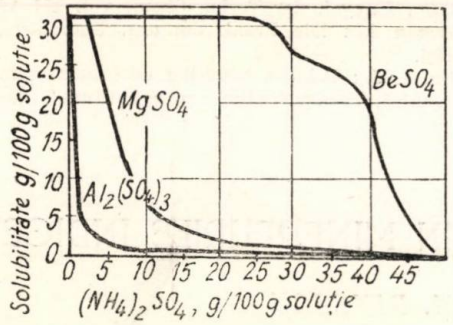


Fig. 1 Curbe de solubilități a diverșilor sulfați în soluție de sulfat de amoniu de diferite concentrații la 25°C.

(vase din material special antiacid sau de presiune) și numai în faza primară necesită o topire sau sinterizare cu var la 1400 . . . 1500°C, [10].

Acest procedeu permite și obținerea unui oxid cu un grad de puritate foarte avansat [1], [3], [7], [8].

Procedeul se bazează pe solubilitatea redusă a sulfatului de aluminiu și amoniu în soluție de sulfat de amoniu, sau mai precis în amestecul de sulfat de beriliu și amoniu.

Prin introducerea sulfatului de amoniu în soluția de sulfat de beriliu și de aluminiu se formează alaunul de amoniu $AlNH_4 \cdot (SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ care precipită. În fig. 1 sînt redate curbele de solubilitate ale sulfaților în soluție de sulfat de amoniu, la diferite concentrații ale sulfatului de amoniu.

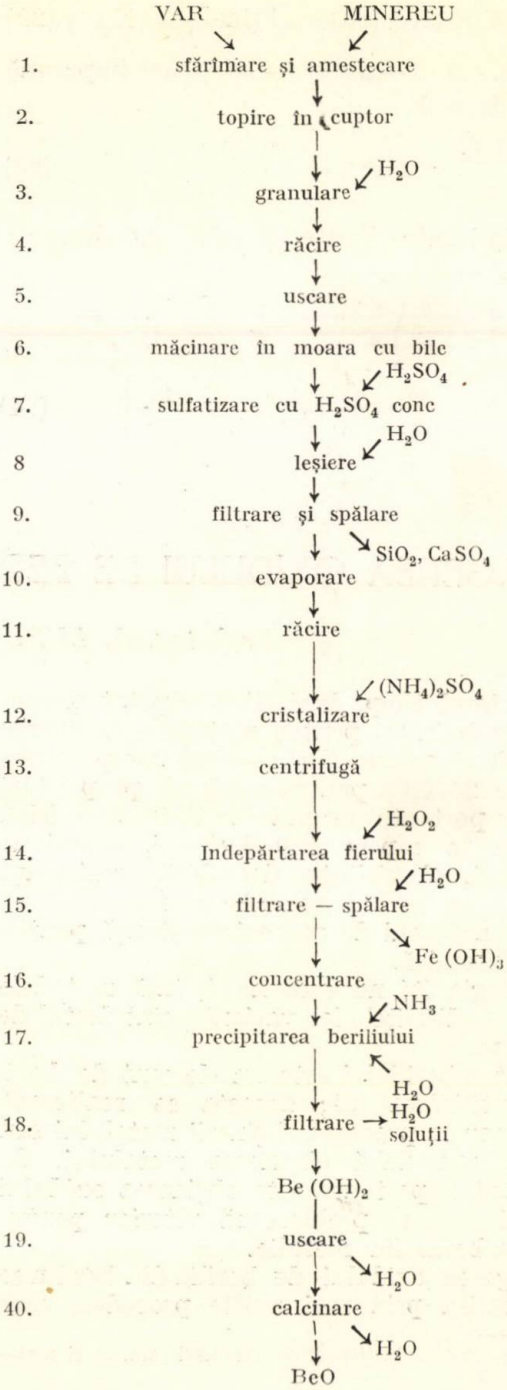
La concentrații de 60 g/l sau mai mari, alaunul este foarte puțin solubil. Prezența sulfatului de beriliu micșorează și mai mult solubilitatea alaunului.

Solubilitatea sulfatului de beriliu rămîne însă constantă pînă la o concentrație de 230 g/l $(NH_4)_2SO_4$.

Prezintă interes și solubilitatea sulfatului de magneziu (asemănătoare cu a sulfatului de aluminiu, deoarece concentratele de beriliu conțin de multe ori minerale de magneziu).

Schema de lucru

Deși schema de lucru pare complicată, dacă se ține seama de natura operațiilor — filtrări, evaporări, cristalizări, concentrări — ea se poate executa cu nu număr redus de aparate ce se pot folosi la mai multe operații.



Modul de lucru

1. Măcinarea materialelor și amestecarea lor s-a făcut cu ajutorul unui concasor și a unei mori cu bile în proporție de 500 g minereu cu 250 g CaO (varul avea 96 % CaO; 1 % SiO_2; 2 % MgO; 1 % CO_2).

2. Topirea s-a făcut în creuzete de grafit într-un cuptor încălzit cu gaz metan la 1400 . . . 1450°C (temperatura măsurată cu pirometrul optic).

3. Materialul topit după o oră și jumătate*) de la încărcare s-a granulat prin turnare într-un vas cu apă rece, rezultînd o masă sticloasă și foarte sfărîmicioasă.

4.5. Răcirea și uscarea naturală s-a făcut după scoaterea materialului din apă.

6. Materialul s-a măcinat, într-o moară cu bile, la 1600 ochi/cm².

Materialul rezultat a avut compoziția din tabela 1.

Tabela 1

	BeO	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
C_1	8,85	23,03	50,15	2,26	15,48
C_2	9,18	31,09	42,06	4,35	13,53

7. Sulfatizarea s-a efectuat pentru 320 g material cu 600 g H_2SO_4 tehnic 63 % sub agitare (H_2SO_4 în exces cu 10 % față de cel necesar).

8. Diluarea și lesierea s-au făcut prin adăugarea a 50—60 cm³ apă, care produce o încălzire a amestecului pînă la 250 . . . 300°C, în care timp apa se evaporă foarte mult.

După aproximativ 2 ore, operația este terminată și rezultă un material în greutate de 650—700 g. Se mai adaugă 600 cm³ apă (sau apă de recirculație) pentru dizolvarea sulfaților. În soluția caldă se adaugă puțină gelatină (1 g clei) pentru insolubilizarea (precipitarea) silicei.

9. Filtrarea soluției se face la cald obținîndu-se un precipitat cu silice și sulfat de calciu, care se spală bine pentru a nu rămîne în reziduu urme de sulfat de beriliu (ultima apă de spălare nu dă nici un precipitat cu amoniac), durata filtrării și spălării reziduului fiind de 10—15 minute (pentru 300 kg topitură este necesar aproximativ 2 ore — Beleaev).

Reziduul are 250 g cu compoziția din tabela 2.

Soluția rezultată de la filtrare are o densitate de 1,12 volumul ei fiind de 1600—1800 cm³.

*) La Uzinele Degussa, 100 kg minereu se topesc într-o oră și jumătate, iar sinterizarea în cuptor rotativ la 1400... 1500° C. (Baleaev).

10. Evaporarea soluției după filtrare și concentrarea ei la densitatea de 1,32. Soluția are compoziția următoare: 22,4 g/l BeO; 34,56 g/l Al_2O; 2,95 g/l Fe_2O_3 (soluția

Tabela 2

	BeO	SiO_2	CaO
R_1	urme	33,67	25,07
R_2	0,97	nu s-a analizat	

inițială conține 1—2 g/l $CaSO_4$ care prin evaporare se precipită aproape în întregime împreună cu alaunul de amoniu).

11. 12. Din aceste soluții, prin adăugare la cald de sulfat de amoniu (100 g în exces 25 % față de cel necesar stoecheometric pentru formarea alaunului) se răcește prin agitare soluția la 15°C și se precipită alaunul de amoniu cristalizat — practic fără sulfat de beriliu.

13. Separarea cristalelor de alaun prin filtrare sau centrifugare (pentru 700—800 cm³ soluție, operația durează 5—6 minute). Se obțin 200 g alaun de amoniu.

Durata întregii operații de îndepărtare a aluminiului este de 2,5 ore, marea majoritate a timpului fiind pentru evaporare.

Analiza alaunului a dat 0,2—0,4 % BeO.

14. Îndepărtarea fierului din soluție, care se face prin încălzirea ei și adăugarea de 4—5 cm³ H_2O_2 (30 %) în 1000 cm³, cu scopul oxidării fierului și precipitarea acestuia cu ajutorul carbonatului de calciu praf:

$$2CaCO_3 + 2FeSO_4 + H_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2CaSO_4 + 2Fe(OH)_3 + 2CO_2.$$

Precipitarea fierului se face la cald cu 94 g $CaCO_3$ (*p*H 3,8—4,2).

15. Separarea fierului și a sulfatului de calciu se face prin filtrare (5 — 6 minute); se spală apoi cu apă caldă (pînă ce nu se mai precipită nimic cu NH_3). Operația de filtrare și spălare durează 15 minute.

Reziduul rezultat cîntărește 130 g (după uscare), avînd 1,2—1,6 % BeO, iar volumul soluțiilor filtrate este de aproximativ 2000 cm³. Durata totală a operației de îndepărtare a fierului este de aproximativ 40 minute.

16. 17. Soluția rezultată conține pratic numai Be $(SO_4)_2$. Se concentrează și se adaogă 50 cm³ soluție NH_3 (densitate 0,92) pentru precipitarea beriliului:

$$BeSO_4 + 2H_2O + 2NH_3 \rightarrow Be(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

18. 19. Se filtrează soluția și precipitatul de $Be(OH)_2$ se supune uscării la 100°C. Filtrarea durează aproximativ 20 minute și se obțin 39 g hidroxid de beriliu uscat cu aproximativ 50 % Be.

20. După uscare are loc calcinarea la 900°C timp de o oră, obținîndu-se un acid a cărui compoziție este dată în tabela 3.

Tabela 3

	BeO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	P.C.
Obținut în lucrare	99,4—99,5	0,01—0,02	0,13—0,15	0,2	0,18	—
Obținut după Beleaev	99,6	0,1		0,2		—

Pentru stabilirea regimului optim de lucru indicat mai sus, s-au făcut o serie de încercări, variindu-se cantitățile de reactivi introduse în diferite faze.

Randamentul de extragere la primele încercări a fost 72—85 %, iar la ultimele, cînd s-a lucrat în condițiile optime — cele de mai sus — a ajuns la randamente mai mari (87—90 %). Pentru obținerea beriliului foarte pur, se poate face rafinarea oxidului sau a beriliului metalic, aceasta în funcție de necesități.

Consumul specific de materiale pentru 1 kg minereu este cel din tabela 4.

Tabela 4

Materiale	Unități	Cantități
Minereu măcinat	kg	1
Var	kg	0,5
H_2SO_4 63 %	kg	2,4
Apă pentru diluare	kg	0,2
Cantitatea de produs sulfați	kg	2,1
Apă pentru leșiere	kg	1,75
Sulfat de amoniu	kg	0,375
Apă oxigenată	cm^3	20
Apă de spălare	kg	6
$CaCO_3$ praf	kg	0,375
NH_3	cm^3	0,2
Clei	kg	0,001

Alte materiale, cum ar fi combustibil pentru topire, uscare, calcinare, energie electrică, bile pentru măcinare, mangan etc se vor putea preciza numai la prelucrarea unei cantități mai mari.

Aparatura necesară realizării procesului este constituită din următoarele piese mai importante:

1. Cuptor pentru 1400 . . . 1500°C cu creuzet de grafit.

2. Vas de oțel pentru atacul topiturii granulate și măcinate cu H_2SO_4 (63 %).

3. Vase cu căptușeală de plumb pentru restul operațiilor de leșiere, filtrare, segregări, cristalizări, unde se lucrează cu soluții diluate de acid sulfuric sau de sulfați.

4. Cuptor de uscare la 100°C (tip etuvă).

5. Cuptor de calcinare la 900 . . . 1000°C dacă nu se impune oxidului de beriliu alt tratament — halogenare etc.

Concluzii.

Lucrările efectuate au arătat următoarele:

Procedeul cu var și acid sulfuric permite obținerea unui oxid de beriliu de foarte bună calitate (99,4—99,5 % BeO), cu randamente ce pot atinge valori de 90 %.

Timpul necesar efectuării operațiilor este foarte redus (10,5 ore), majoritatea fiind pentru topirea și evaporarea soluțiilor.

Filtrările care la alte procedee produc cele mai mari greutăți sînt foarte repezi și ușoare de realizat (în medie 10—15 minute).

Aparatura este ușor realizabilă și în general existentă la uzinele din țară.

Bibliografie

[1] *Songhina O*: Redkie metali, Metalurgizdat, 1951

[2] *Zeligman A. N.* și alții: Metalurghia redkih metalov, Metalurgizdat, 1954

[3] *Beleaev A. I.*: Metalurghia kohkih metalov, Metalurgizdat 1955.

[4] *Damer Otto*: Chemische Technologie der Neuzeit, Berlin

[5] *Raport de Pavin,, Unio, Laval*: Producerea BeO și a Be la uzinile Degussa, 18 sept. 1945.

[6] * * *: Berilii nr. 1, nr. 2 Redkie metali. Sbornik perevednah statei iz inostranoi periodiceskoi literatură.
a) Claflin H.U.S. Pat. 1929014, oct 3/1933.
b) Claflin H. Hubert D.U.S. Pat. 1991272(februarie 1935).
c) Adamali G.U.S. Pat. 2145329 (ian. 1939).
d Zimermann M.U.S. Pat. 1851476 (martie 1932).
e) Beja M.U.S. Pat 1960986 (martie 1939)
f) Beja M.U.S. Pat 1992854 (febr. 26 1935)
g) Schulze R. Brause W. U.S. Pat. 1975482 (oct. 2, 1954).
h) Ville A. Jaeger G.S.U. Pat. 2163323 (iunie 13 1939)
i) Hill A. E., Kaplan N. J. Am. Soc. 60, 550—554 1938.
j) Benrath A. B., Thiemann W., Z. Anorg. Chemie. 208, 177193, 1932
k) Schreider W., Z. Anorg. Chem., 239, 2025234, 305—320, 1933.
l) Vaquelin J. N., Am. Chim. Phys., I, 6, 155, 170, 259, 1798.
m) Waren J. Pag. Am. 92, 97, 1954
n) Bucklay A., Metall und Erz, 36, 584, 1939.

[7] *Lundin H.*: Transaction of American Institute of chemical engineers, 41 (6), 671—690, 1945.

[8] * * *: Metals Technology, Tehn. Publ. nr. 1398, 404

[9] *Silber P. A.*: Annales de Chimie, 7 (82—233) martie-aprilee 1952

[10] *Besson I.*: Bulletin de la Société Chimique de France 16 (1—2) D 15—22, 1949

[11] *Pavin R. Faruhan G. S.*: The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, nr. 414, 525—538, 1946.

[12] *Kyellgren B.R.F.*: Transaction of the Electrochemical Society 93, 1222—128, 1948.

UTILIZAREA SCHIMBĂTORILOR DE IONI IN METALURGIA ŞI CHIMIA ANALITICĂ A METALELOR RARE

(I)*

Ing. I. GĂLĂŢEANU

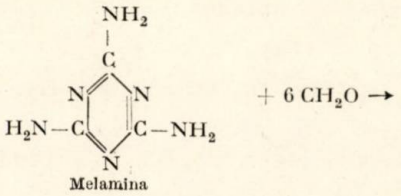
RECUPERAREA molibdenului din soluţiile reziduale rezultate în procesul hidrometalurgic de prelucrare a concentratelor de molibdenită, cu ajutorul schimbătorilor de ioni, în etapa actuală a dezvoltării tehnicii, are importanţă industrială. Aceasta contribuie la mărirea randamentului de extragere şi la scăderea preţului de cost al molibdenului.

De exemplu, în urma prelucrării hidrometalurgice a concentratului de molibdenită necondiţionat (cu un conţinut de Mo între 10-25%), prin procedeul cu sodă, rezultă o cantitate însemnată de soluţii reziduale ce conţin 0,2—0,8 g/l Mo şi care pînă în prezent nu şi-au găsit o utilizare. În acest sens au fost propuse o serie de metode chimice, dar care nu şi-au găsit o largă aplicare, nefiind economice şi practice. Recuperarea molibdenului cu ajutorul schimbătorilor de ioni este simplă, practică şi avantajoasă. Condus de această idee şi de unele rezultate obţinute în acest sens în alte ţări, [10], [15], [7] am trecut la încercările de laborator. Întrucît nu am dispus de o cantitate necesară de răşini schimbătoare de ioni, a trebuit ca în primul rînd să trec la fabricarea ei.

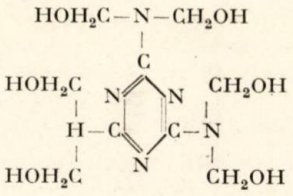
Sinteza anionitului

Anionitul întrebuinţat în acest scop este un produs obţinut prin policondensarea melaminei cu formaldehida. Pe scară industrială, melamina se obţine prin încălzirea diciandiamidei în autoclavă la 120...200°C, în prezenţa amoniacului. Melamina există sub două forme: a) amino şi *b*) imino, dintre care prima după cum arată cercetările roentgenografice, este cea mai stabilă.

În literatură sînt foarte puţine date care să elucideze complet procesul de policondensare a melaminei cu formaldehida, acesta fiind mai puţin studiat [3]. La fel ca şi în cazul policondensării ureei cu formaldehidă, la început se formează compuşii metilolici ai melaminei. Deosebirea constă, în cazul nostru, că excesul de formaldehidă dă posibilitatea de a reacţiona toţi cei 6 atomi de hidrogen ai grupărilor amino ai melaminei, formînd hexametilolmelamina, (ori di-tri-tetra sau penta) după reacţia:



Melamina



Hexametilolmelamina (1)

Mai departe produşii metilolici, în mediu acid, reacţionează cu melamina, şi între ei, formînd punţi metilenice şi parţial eterice, între cicluri [3]:

$$R{-}NH{-}CH_2OH + H_2N{-}R \rightarrow$$
$$\rightarrow R{-}NH{-}CH_2{-}HN{-}R + H_2O \qquad (2)$$
$$R{-}NH{-}CH_2{-}OH + HOH_2C{-}HN{-}R \rightarrow$$
$$\rightarrow R{-}NH{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}NH{-}R$$

Policondensarea melaminei cu formaldehidă se deosebeşte de cea a ureei, prin aceea că produşii acesteia în prima fază a policondensării, sînt mai hidrofili, ceea ce se explică printr-un număr mai mare, în melamină, a grupărilor polare metilolice. Acest fapt permite a efectua condensarea şi eliminarea apei într-un interval mai mare de temperaturi şi valori a *p*H-ului.

V. S. Kiselev, arată în lucrările sale că excesul de CH_2O, luat în raportul molecular de 12 moli CH_2O la 1 mol de melamină, la temperatura de 60...80°C şi la *p*H = 7—7,5 duce la formarea hexametilolmelaminei, iar la *p*H = 4,5—5 şi 80...90°C în raport molecular formaldehidă: melamină = 8 : 1, se formează pentametilolmelamina.

*) În partea II-a se va cuprinde separarea analitică a Ti, V, Fe precum şi a V de P, cu ajutorul schimbătorilor de ioni de fabricaţie indigenă.

Pentru a obține un produs rășinos macromolecular al policondensării melaminei cu formaldehidă, am plecat de la raportul molecular formaldehidă-melamină = 3 : 1, la un pH = 6 și 80...90°C. La început, viteza de reacție este mare, cu formare de trimetilolmelamină și practic este ireversibilă [3], cu degajare de căldură. Mai departe, reacționarea cu CH_2O are loc foarte încet, reacția devine reversibilă și este endotermă. De aceea, pentru a reacționa toți cei 6 atomi de hidrogen cu formare de hexametilolmelamină este nevoie de exces de CH_2O și aceasta are loc la temperaturi mai ridicate.

Produsul final al acestei reacții de policondensare a melaminei cu formaldehida are următoare structură chimică :

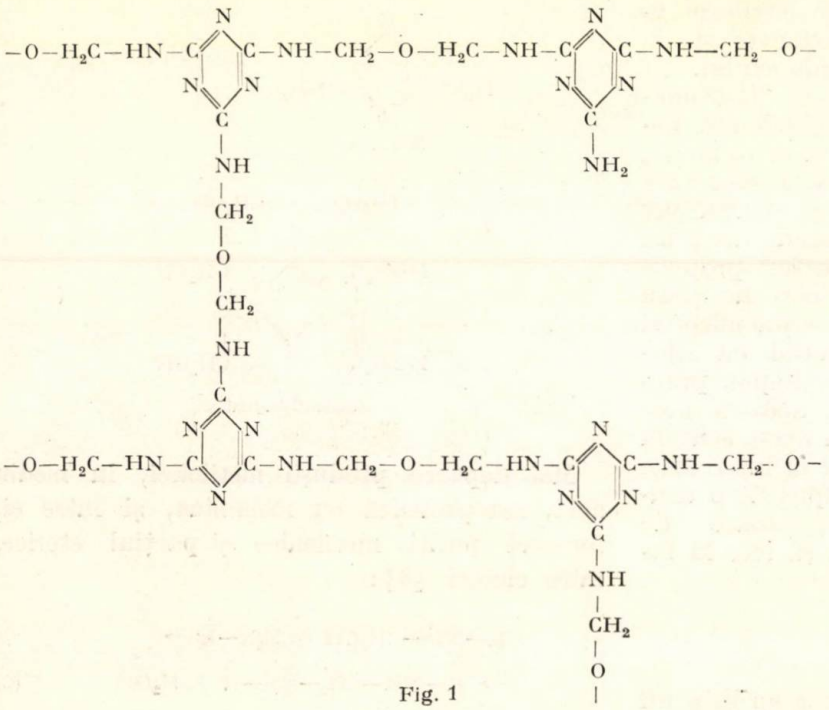


Fig. 1

Condensatul sub o formă vîscoasă s-a scos din reactor și s-a lăsat să se întărească în etuvă, la 40...50°C, timp de peste 24 ore.

După aceea s-a măcinat, sitat și fracțiile între 0,2—0,3 mm au fost tratate cu acid sulfuric prin încălzire, fiind trecut astfel în forma SO_4^{2-}. În această formă, anionitul a fost supus procesului de umflare în apă distilată.

Umflarea anionitului are o mare importanță în procesul schimbului ionic. Apa, în acest caz, difuzează în interiorul grăunților de anionit, supunînd scheletul anionitului la o tensiune maximă, la întinderi în unele părți și la compresiune în alte părți. Grafic, aceasta se poate ilustra în modul arătat în figurile 2 și 3.

Anionitul mai sus descris se compune din grupări triamino-triazinice, legate între ele prin punți eterometilenice. Grupele aminice primare și secundare, cu apa hidrolizează :

$$-NH_2 + H_2O \rightarrow NH_3OH-$$
$$-NH- + H_2O \rightarrow -NH_2OH- \quad (3)$$

Grupele aminice, la rîndul lor disociază :

$$-NH_3OH + aq \rightarrow -NH_3^+ + OH^-$$
$$-NH_2OH- + aq \rightarrow -NH_2^+- + OH^- \quad (4)$$

În cursul procesului de umflare al anionitului, se produce o deformare a scheletului aminic al rășinii, prin ruperea unor legături transversale, ceea ce duce la o mărire a suprafeței de contact, totodată dînd posibilitatea ionilor metalici sa difuzeze în interiorul anionitului și mai ales celor care au raza ionică mai mare decît raza porilor formați prin ruperea legăturilor transversale, în cursul tratamentului, înainte de umflare. Cu cît gradul de ionizare a anionitului este mai mare, cu atît umflarea este mai puternică.

De-a lungul legăturilor transversale și longitudinale ale scheletului aminic al anionitului, sînt legate majoritatea grupelor OH, iar o parte din ele se găsesc în stare liberă, putînd să migreze într-o parte sau alta a fazei interioare a anionitului, sau chiar în faza exterioară, adică în soluție.

Această trecere liberă a ionilor OH din interior în exterior este mărginită de faptul, că la suprafața grăunților de anionit, se formează un potențial electric, datorită acumulării de sarcini electrice pozitive, în faza interioară a anionitului și a acumulării

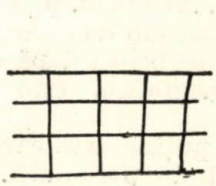


Fig. 2. Scheletul aminic al anionitului înainte de umflare (cu toate legăturile transversale intacte)

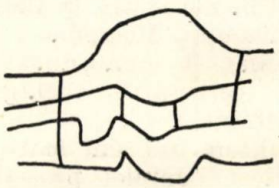


Fig. 3. Scheletul aminic al anionitului după umflare (cu o parte din legăturile transversale rupte).

de sarcini electrice negative, în faza exterioară a anionitului, (soluție) [6]. Acest potențial este mai mic decît în cazul cationiților, datorită slabei tendințe de ionizare a grupelor aminice [6].

Existența atmosferei ionilor OH în jurul particulelor de anionit s-a controlat măsurînd *p*H-ul, care crește atunci cînd în apă introducem anionitul fin măcinat, sub agitare continuă.

Procesul de umflare a anionitului durează atît timp, pînă ce diferența presiunilor osmotice a soluțiilor din faza interioară și a soluției din faza exterioară, nu va fi egalată de forța de elasticitate la întindere a scheletului aminic al anionitului. Aceasta se poate exprima prin relația :

$$\pi_i - \pi_0 = CV \qquad [6]\ (5)$$

unde π_i este presiunea osmotică a soluției din faza interioară,

π_0 — presiunea osmotică a soluției din faza exterioară, V — creșterea volumului anionitului și C — modulul macroscopic de elasticitate a scheletului anionitului. Atît procesul de umflare, cît și mai departe, schimbul ionic se face pe baza respectării legii electroneutralității.

După efectuarea procesului de umflare a anionitului, apa din coloană a fost eliminată și din nou, în coloană, s-a introdus H_2SO_4 de concentrație 20 g/l, cu o viteză de scurgere de 10 volume la un volum de anionit pe oră. Coloana înainte de a fi utilizată pentru schimbul ionic, a fost spălată cu apă distilată.

Anionitul descris mai sus are aproximativ aceleeași proprietăți fizice și chimice ca și anionitul Espatit AN—1, fabricat în U.R.S.S. Capacitatea de schimb ionic, raportată la H_2SO_4 este de aproximativ 4 miligramechivalenți/gram anionit uscat.

În comparație cu anioniții de tipul Amberlit IRA—400 și IRA—410, care au o capacitate de schimb ionic de 3 mechiv/g, anionitul descris mai sus, după cum reiese are o capacitate de schimb mai mare. Față de anionitul de tip Wofatit M are o capacitate mai redusă, 4 față de 7 mechiv/g cît are anionitul Wofatit M. Se cunosc și alți anioniți de tip Amberlit de exemplu IR—4B care are o capacitate 10/ mechiv/g sau IR—45 cu capacitatea de 5,5 mechiv/g, însă prețul de cost al acestora este mult mai mare decît al celor de tipul IRA—400 și IRA—410.

În ceea ce privește anioniții de tipul Dowex—1 și Dowex — 2 care au capacitate de schimb de 2,5 mechiv/g, anionitul fabricat de autor este superior, însă inferior față de Dowex — 3 care are o capacitate de 6 mechiv/g.

Capacitatea de schimb a anionitului fabricat se poate mări considerabil prin aplicarea unui tratament special rășinii deja solidificate și măcinate. Aceasta duce însă la o scădere a proprietăților lui fizice, anionitul devenind mai ușor sfărîmabil în timpul procesului de schimb ionic, ceea ce micșorează durata lui de întrebuințare în coloană.

Modul de lucru

De la operația de precipitare a molibdatului de calciu cu $CaCl_2$, rezultă soluții reziduale cu următoarea compoziție :

Mo^{6+}	SO_4^{2-}	Cl^-	ClO_3^-	SiO_2	Ca^{2+}	Na^+	pH
g/l 0,6	27	28	0,9	0,03	12	21	8—8,5

Soluția destinată încercărilor de laborator, cu schimbători de ioni, a fost preparată din săruri chimic pure, respectîndu-se concentrația componenților soluției mai sus arătate. Practic, soluțiile reziduale mai conțin și mici cantități de Re 0,01—0,03 g/l, care în primele momente ale schimbului ionic parțial este reținut, ca apoi să treacă total în filtrat (la *p*H = 3—4 [10]. Autorul, în prezenta lucrare nu și-a propus ca scop studierea comportării Re și a recuperării lui. Aceasta se va studia în altă lucrare.

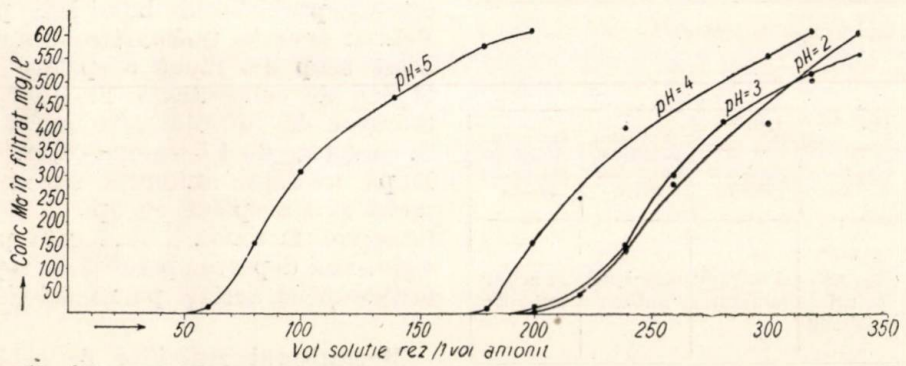


Fig. 4

Pentru a studia influența acidității asupra randamentului de reținere a Mo pe anionit, s-au făcut încercări în intervalul de *p*H =5—2. Din fig. 4 se vede că la *p*H = 2—3, este reținută cantitatea maximă de Mo, funcție de volumul soluției inițiale, raportat la un volum de anionit. Punctul de saturare a anionitului cu Mo începe

Tabela 1
(anexă la fig. 2)

*p*H soluție	Cantitatea de soluție rezidual în vol/1 vol anionit	Concentrația Mo în filtrat mg/l	Temperatura soluției reziduale °C	Viteza de scurgere vol/vol anionit/h	Cantitatea de Mo reținută %
5	1—40	0	35	10	100
	60	8	35	10	86
	80	150	35	10	75
	100	320	35	10	46,6
	140	475	35	10	23,2
	180	550	35	10	8,3
	200	600	35	10	0,0
4	1—160	0	35	10	100
	180	5	35	10	99
	200	150	35	10	75
	220	250	35	10	58,3
	240	410	35	10	31,6
	300	550	35	10	8,3
	320	600	35	10	0,0
3	1—180	0	35	10	100
	190	3	35	10	99,5
	200	5	35	10	99
	220	50	35	10	91,7
	240	140	35	10	77
	260	300	35	10	50
	280	430	35	10	28,3
	300	480	35	10	20
	320	520	35	10	13,7
	340	550	35	10	8,3
2	1—160	0	35	10	100
	180	5	35	10	99
	200	10	35	10	98,4
	220	45	35	10	92,5
	240	150	35	10	75
	260	280	35	10	55,3
	280	320	35	10	46,8
	300	400	35	10	33,7
	320	500	35	10	16,6
	340	600	35	10	0,0

Volumul anionitului a fost luat în $cm^3 = 100$

Tabela 2

Parametrii coloanei cu anionit		Cantitatea de H_2SO_4 necesară		Cantitatea de NH_4OH pentru eluare 20g/l	Cantitatea totală de apă pentru spălare
Lungimea mm	Diametrul mm	acidulare $d = 1,84$	regenerare 20 g/l		
500	17	2,5—3 kg/m^3 soluți reziduală	5 m^3/m^3 anionit	6,5m^3/m^3 anionit	14 m^3/m^3 anionit*

*) Controlul spălării s-a efectuat prin măsurarea *p*H-ului soluțiilor de spălare.

la aproximativ 160 volume soluție/volum anionit. Trecerea soluției prin coloană s-a făcut cu o viteză de 10 volume anionit/oră. Înaintea trecerii prin coloană, soluția inițială a fost acidulată cu H_2SO_4 concentrat, de la *p*H = 8 pînă la *p*H-ul dorit, urmată de o filtrare. După trecerea celor 160 de volume soluție prin coloană, s-a făcut o spălare cu 3,5 volume apă distilată la un volum anionit. Apoi s-a făcut eluția cu o soluție de amoniac, de concentrație 20 g/l viteza de scurgere fiind 5 volume/volum

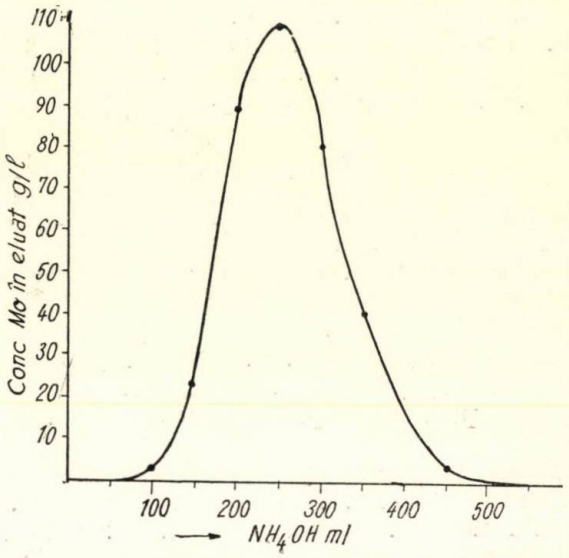


Fig. 5

anionit/oră. Cantitatea de Mo eluată cu soluția de amoniac, funcție de volumul acesteia din urmă, se vede din graficul fig. 5. Din acest grafic se vede că pentru o completă eluare a Mo este nevoie doar de 5 volume soluție amoniac/volum anionit. Eluatul a conținut în medie 55 g/l Mo, deci o concentrare de 91 ori față de concentrația soluției inițiale.

Prin eluare cu amoniac, anionitul a trecut din forma SO_4 în forma OH, formă care nu este acceptabilă schimbului ionic pentru MoO_4^{2-}. Pentru aceasta trebuie trecut în forma SO_4. În acest scop s-a făcut o spălare a coloanei cu H_2SO_4 de concentrație 20 g/l cu o viteză de scurgere de 10 volume/volum anionit pe oră în cantitate de 4,5 volume la un volum anionit. După aceasta, anionitul s-a considerat regenerat și s-a spălat cu apă distilată, 10,5 volume/volum anionit, find gata pentru un nou ciclu. Mai departe operațiile se repetă în aceeași ordine și cu aceiași parametri ca mai sus.

Mecanismul reacțiilor de schimb ionic

După cum s-a arătat mai sus, anionitul obținut se compune din grupări triaminotriazinice, legate între ele prin punți eterometilenice și care, cu apa, hidrolizează [3]. Grupele para —NH_2^+ — și — NH_3^+ reprezintă partea cationică a anionitului și o notăm cu K^{2+}. Procesul de schimb ionic prin trecerea soluției

inițiale prin coloană cu anionit în forma SO_4, se exprimă prin ecuația :

$$^{2-}_{4}]\,aq + MoO_4^{2-} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows [K^{2+} + MoO_4^{2-}]\,aq + SO_4^{2-} \qquad (6)$$

Făcînd eluția cu soluție de amoniac 20 g/l, anionitul cedează anionul MoO_4^{2-} contra ionului OH^- :

$$[K^{2+}\,MoO_4^{2-}]\,aq + 2NH_4OH \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows [K^{2+} + 2OH^-]aq + (NH_4)_2MoO_4 \qquad (7)$$

Regenerarea anionitului cu soluție de H_2SO_4 diluat, se face după ecuația :

$$[K^{2+} + 2OH^-]\,aq + [SO_4^{2-} + 2H^+] \rightarrow$$

$$[K^{2+} + SO_4^{2-}]aq + 2H_2O \qquad (8)$$

Această reacție de schimb ionic este ireversibilă și are loc numai în mediu acid, deoarece anionitul ca o bază slabă, hidrolizează ușor.

Concluzii

În procesul hidrometalurgic al Mo, rezultă cantități însemnate de soluții reziduale care conțin 0,2—0,8 g/l Mo și care nu și-au găsit o utilizare. În acest scop s-au făcut încercări de laborator pentru recuperarea Mo din aceste soluții, cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Pentru aceasta, mai întîi s-a făcut sintetizarea anionitului necesar schimbului ionic, prin policondensarea a 3 moli formaldehidă cu un mol de melamină, la 80...90°C și $pH = 6$. Prin trecerea soluției reziduale prin coloana cu anionit, Mo a fost reținut total și s-au obținut prin eluare soluții de concentrație medie 55 g/l Mo, deci o concentrare de 91 ori. Aceste soluții concentrate în Mo se pot utiliza în procesul tehnologic al Mo pentru precipitarea molibdatului de amoniu sau a molibdatului de calciu, prin reciclare sau prelucrare aparte, după necesități.

Prin acest procedeu se pot recupera circa 180—200 kg MoO_3, la 1 m^3 anionit umflat. Prețul de cost al anionitului fabricat depinde de prețul de cost al melaminei. În RPR pînă în prezent, melamina nu se obține pe scară industrială, au fost doar diferite încercări de laborator. Există posibilități de fabricare, mai ales că materia primă, cianamida și ureea se obțin în țara noastră în cantități industriale. În comparație cu fabricarea fenolului, care costă 9 lei kg și care se obține mult mai greu, melamina s-ar putea fabrica industrial sau cel puțin semiindustrial, cu un preț de cost cel mult egal cu al fenolului. Aceasta nu numai în scopul obținerii rășinilor schimbătoare de ioni, dar mai ales în scopul fabricării unor mase plastice cu calități mult superioare celor fabricate actualmente la noi în țară, pe bază de fenol. Acest lucru, trebuie în primul rînd să dea de gîndit ministerelor de resort, respectiv ministerului industriei chimice și ministerului industriei electrotehnice, de a se trece la fabricarea semiindustrială și apoi industrială a rășinilor pe bază de melamină, rășini ce pot să înlocuiască cu succes metalele, ocupînd din ce în ce mai mult un loc însemnat în construcția și fabricarea diferitelor aparate, mașini și obiecte de uz casnic.

Fabricarea semiindustrială sau industrială a rășinilor schimbătoare de ioni pe bază de melamină importată, care costă circa 20—25 lei kg nu este economică. În acest caz, mai rentabil pentru țara noastră ar fi importarea anionitului respectiv, ceea ce ne-ar costa aproximativ 30—35 lei kg. Costul unui kg de MoO_3 în soluțiile reziduale este de circa 200 lei (prețul din 1954). Prin recuperarea celor 180—200 kg MoO_3/m^3 anionit într-un ciclu, se realizează economii însemnate mărind randamentul de extracție al molibdenului.

Bibliografie

[1] *Meerson G. A., Zelikman A. N.*, Metalurghia redchih metalov, Moscova 1955
[2] *Songhina O. A.* : Redchie metalî, Moscova 1955
[3] *Barg E. I.* : Tehnologia Sinteticeschih plasticeschih mass, Leningrad 1954
[4] *Samuelson Olaf* : Ion exchangers in analytical chemistry, New-York, Stockolm 1953 (tradus din limba rusă 1955)
[5] *Kunin R.* și *Myers R.* : Ion exchangers resins, New-York 1950 (tradus din limba rusă).
[6] *Nachod F. C.* : Ion exchange, New-York, 1949
[7] *Jenny H.* : J. Colloid Sci. 1,39, 1946
[8] *Kunin R., Myers R. J.* : J. Phis. Chem 51.1111, 1947
[9] *Apelțin I.E., Cliaciko V. A, Lurie I. I. Smirnov A. A.* : Ioniți i ih primenenie, 1949
[10] * * * : Izvlecenie Mo iz hostovîh rastvororv Balhas 1953 (nepublicat)
[11] *Korșak V. V.* : Himia vîsocomolecularnîh șoedinenii, 1950
[12] * * * : Zavodscaia laboratoria nr. 5, 543,1947
[13] * * * : Zavodscaia laboratoria nr. 7,779,1949
[14] * * : Zavodscaia laboratoria nr. 10,1179,1952
[15] *Sasman* and *Nachod* : Industrial and Engineering chemistry, 37, 1954.

FORMULA DE CALCUL AL EVOLUȚIEI SUPERFOSFATULUI

Chim. A. WOHL

CEL mai vechi îngrășămînt mineral, superfosfatul, continuă să dețină pînă astăzi locul de frunte în producția mondială a îngrășămintelor, în privința cantităților fabricate și consumate [1]. Mai ales în ultimul timp se fac încercări mai mult sau mai puțin izbutite de a înlocui superfosfatul cu alte îngrășăminte fosfatice, în scopul realizării unei economii de acid sulfuric. Printre ultimele experiențe de acest gen se numără și cercetările care au arătat că, tratînd făina fosfatică cu doze de acid sulfuric cu mult mai mici decît cele necesare pentru obținerea superfosfatului, se poate ajunge la un îngrășămînt care — în anumite cazuri dă rezultate excelente. Cu toate acestea, mai ales în țara noastră, superfosfatul rămîne deocamdată îngrășămîntul fosfatic disponibil în cantitățile cele mai mari, al cărui efect a fost cel mai mult studiat și al cărui mod de utilizare este cel mai bine cunoscut.

Deși este recunoscut faptul că, nici o analiză de laborator nu este capabilă să redea în mod fidel adevărata valoare fertilizantă a unui fosfat, totuși există anumite metode de control de laborator care au devenit oficiale și chiar internaționale ; nici pînă în prezent acestea n-au ajuns să fie înlocuite cu altele, care să prezinte aceeași garanție în raporturile comerciale și deci, implicit și în industrie. De fapt, între rezultatele acestor probe chimice și efectul fertilizant al produsului există în marea majoritate a cazurilor un paralelism satisfăcător.

În cazul superfosfatului se consideră component util fracțiunea de fosfați solubilă, în anumite condiții bine determinate. După reactivul în care se determină solubilitatea P_2O_5 conținut în superfosfat, uzanțele comerciale sînt de două feluri. In unele țări ca : Austria, Belgia,Cehoslovacia, Danemarca, Finlanda, Germania, Marea Britanie, Olanda, R.P.U.,R.P.F. Jugoslavia, Norvegia, Polonia, Elveția, India, Ceylon, Japonia și Australia se garantează *solubilitatea în apă* a unui procentaj minim de P_2O_5. În altele, ca : U.R.S.S., Franța, Grecia, Italia, Portugalia, Spania, Suedia, S.U.A. și Africa de Nord se asigură o solubilitate minimă a P_2O_5 din superfosfat *în apă și în citrat de amoniu*, această sumă denumindu-se în general „P_2O_5 asimilabil" [2].

În R.P.R., STAS-ul nr. 4647-54, valabil de la 1.I.1956 se referă la superfosfatul obținut din concentratul de apatită și impune următoarele condiții tehnice :

	Calitatea I	Calitatea II
1. Aspect :	pulbere neaglomerată de culoare cenușie	
2. Conținut în P_2O_5 asimilabil (=solubil în apă + în reactiv Petermann), minim	16 %	14 %
3. Conținut în P_2O_5 solubil în apă, minim	15,5 %	13,5 %
4. Umiditate, maxim	10 %	13 %
5. Aciditate liberă, exprimată în P_2O_5, maxim	5,5 %	5,5 %
6. Reziduu pe sita cu țesătură de sîrmă nr. 5 — STAS 1077-50	Lipsă	

În U. R. S. S. condițiile tehnice sînt stabilite de OST 10918—40 în felul următor :

	Calitatea I	Calitatea II
1. Conținutul în P_2O_5 asimilabil (= solubil în apă + citrat de amoniu amoniacal, așa numitul „reactiv Petermann") minim	18,7 %	15,7 %
2. Umiditate, maxim	15 %	15 %
3. Aciditate liberă, exprimată în P_2O_5, maxim	5,5 %	5,5 %
4. Ambele calități de superfosfat trebuie să treacă la cernere integral prin sita cu latura ochiului de 8 mm.		
5. Superfosfatul trebuie să fie friabil și nu trebuie să se aglomereze, sau să fie unsuros.		
6. Superfosfatul de calitatea I se fabrică din concentrat de apatită. Superfosfatul de calitatea II se obține prin prelucrarea amestecului de apatită și fosforit [1].		

În cele mai multe țări prețul superfosfatului este fixat nu în raport cu greutatea, ci în raport cu cantitatea de P_2O_5 solubil în apă sau asimilabil.

Comparînd STAS-ul cu OST-ul se constată că, deși materia primă fosfatică folosită este aceeași, totuși standardul romînesc se mulțumește cu un conținut în P_2O_5 asimilabil mai scăzut, decît cel sovietic. Motivul cel mai important al acestei nepotriviri este acela că, limitele maxime respective din STAS s-au fixat, avîndu-se în vedere un superfosfat incomplet maturizat. (Prin maturizare se înțeleg procesele de transformare fizică și chimică suferite de superfosfat în cursul depozitării, procese care — în cazul utilizării unei materii prime fosfatice de calitate superioară, cum este concentratul de apatită de Kola — constau în esență în descreșterea acidității libere și creșterea conținutului în P_2O_5 asimilabil precum și a celui solubil în apă).

Superfosfatul care satisface normele calității I din STAS are un grad de transformare de aproximativ numai 70 %. (grad, sau randament de transformare, η, însemnează aici raportul $\frac{\%\ P_2O_5\ \text{asimilabil}}{\%\ P_2O_5\ \text{total}} \times 100$).

Randamentul de transformare a P_2O_5 din superfosfatul sovietic, maturizat este de cel puțin 90 %.

Aceasta ar însemna ca noi să ne declarăm satisfăcuți cu o prelucrare incompletă a unei materii prime de import !

Dar maturizarea superfosfatului (în procesul actual de fabricație) durează 2—6 săptămîni (după care perioadă evoluția sa fizică și chimică nu încetează, ci doar se încetinește mult, devenind practic chiar neglijabilă).

Ori, în vederea unei ameliorări continue a calității superfosfatului este de dorit ca producătorul să poată aprecia de la început, cu o cît mai mare exactitate, compoziția chimică la care va ajunge produsul după maturizare.

Pe de altă parte, motive locale (lipsă de depozite adecvate), sau de moment (urgentarea livrării de către beneficiar), pot avea drept urmare ca maturizarea să nu decurgă în întregime în incinta fabricii producătoare.

Evaluarea cantității și a prețului superfosfatului produs în funcție de cantitatea de P_2O_5 asimilabil, (sau eventual solubil în apă) conținut, ar avea ca efect sporirea eforturilor pentru ridicarea calității din partea producătorilor, respectiv pentru utilizarea rațională a superfosfatului din partea consumatorilor.

Avînd în vedere aceste considerente s-a ridicat problema găsirii unei formule care să permită calculul compoziției superfosfatului maturizat din datele analizei produsului proaspăt.

Precizia unei asemenea formule nu poate fi decît aproximativă din motive de ordin principial și practic. Motivele principiale sînt următoarele :

Determinările analitice care se execută în mod curent asupra superfosfatului sînt *convenționale* și nu corespund stricto senso unui component bine determinat în privința compoziției chimice. Astfel „umiditatea" stabilită prin metodele de analiză oficială nu corespunde exact conținutului în H_2O liber al superfosfatului. De asemenea „aciditatea liberă" și „P_2O_5 solubil" sau „P_2O_5 asimilabil" reprezintă

valori găsite în anumite condiții de extracție și care nu arată un paralelism riguros cu compoziția chimică a superfosfatului „solid".

Motivele practice izvoresc din :

— Nereproductibilitatea rezultatelor analizelor executate în condițiile obișnuite ale laboratoarelor de uzină.

— Condițiile variabile de păstrare (depozitare) a superfosfatului.

Cu rezervele de mai sus am pornit la elaborarea formulei căutate.

Una din premizele de plecare a fost constatarea din literatură [1] și [3] conform căreia la o micșorare de 3 procente a aciditații libere a superfosfatului în cursul maturizării, conținutul în P_2O_5 insolubil descrește cu un procent.

A doua premiză constă în recunoașterea faptului că, matematic, *evoluția unui superfosfat se poate exprima prin scăderea produsului dintre aciditatea lui liberă și conținutul lui în P_2O_5 insolubil.* La o făină fosfatică anumită, de o compoziție granulometrică bine determinată, produsul amintit ajunge după un timp oarecare la o valoare de la care descrește apoi foarte încet. *Această valoare a produsului : aciditatea liberă × P_2O_5 insolubil este practic independentă de rația de acid sulfuric care s-a folosit pentru atacul materiei prime fosfatice.* Produsul respectiv ajunge la valori cu atît mai scăzute, cu cît roca fosfatică a fost mai fin măcinată și are structura fizico-chimică mai puțin rezistentă la acțiunea acidului sulfuric. Limita lui teoretică (neatinsă practic niciodată) este 0 .

Pentru a exclude influența umidității asupra datelor de analiză, acestea s-au recalculat în raport cu umiditatea convențională $u' = 10$ % (aleasă după STAS). Formula de transformare a rezultatelor analitice găsite, în date raportate la superfosfat „convențional" (cu 10 % umiditate) este :

$$R' = R \frac{90}{100 - u} \qquad (1)$$

unde R — poate însemna :

conținutul în P_2O_5 total % . . . . . t

conținutul în aciditate liberă, exprimată în P_2O_5 % . al

conținutul în P_2O_5 solubil în apă % . . . . . sa

conținutul în P_2O_5 asimilabil (solubil în apă + în reactiv Petermann), % . . . . . as

conținutul în P_2O_5 insolubil în apă, % ($t - sa$) . . i_{sa}

conținutul în P_2O_5 neasimilabil, % ($t - as$) . . . . i_{as}

iar R' valorile respective, transformate pentru umiditatea de 10 % ; u reprezintă umiditatea găsită prin analiză.

Am notat produsul : $al' \times i'_{sa}$ cu P'_{sa} și

$al' \times i_{as}$ cu P'_{as},

și le-am denumit „produse de dezagregare".

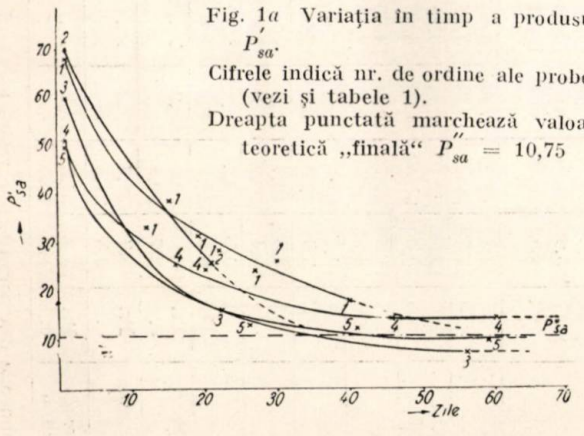


Fig. 1*a* Variația în timp a produsului P'_{sa}.
Cifrele indică nr. de ordine ale probelor (vezi și tabele 1).
Dreapta punctată marchează valoarea teoretică „finală" $P''_{sa} = 10{,}75$

În figura 1 *a* este dată variația în timp a produsului P'_{sa} pentru cîteva probe de superfosfat produse la uzinele Petru Poni, Valea Călugărească, în cursul anului 1955.

Fig. 1 *b* reprezintă variația în timp a produsului P'_{as} pentru aceleași probe. Din examinarea curbelor și confruntarea valorilor lui P'_{as} și P'_{sa} cu cele calculate din datele privind loturi de superfosfat fabricate în U.R.S.S. din aceeași materie primă — concentrat de apatită de Kola — [4], am considerat

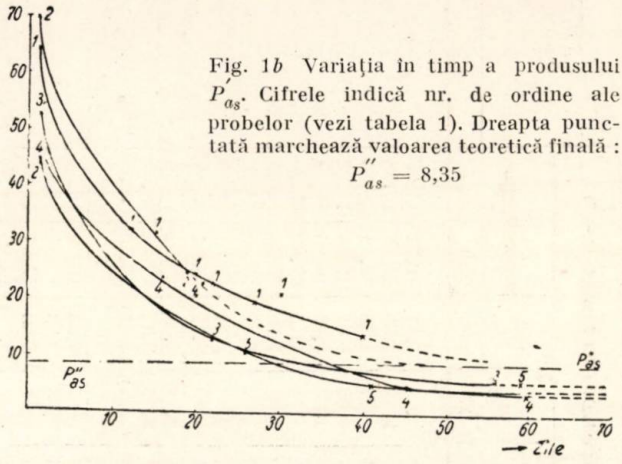


Fig. 1*b* Variația în timp a produsului P'_{as}. Cifrele indică nr. de ordine ale probelor (vezi tabela 1). Dreapta punctată marchează valoarea teoretică finală : $P''_{as} = 8{,}35$

că, *în cazul superfosfatului maturizat, obținut la noi din apatită de Kola, valorile produselor de mai sus devin* :

$$P'_{sa} = 10{,}75 \text{ și}$$

$$P''_{as} = 8{,}35$$

însemnate în figuri prin cîte o dreaptă punctată.

Valorile lui P''_{sa} și P''_{as} le-am ales pe baza următoarelor considerente :

a) Ele sînt atinse — după cum se vede din figurile 1 *a* și 1 *b* — în majoritatea cazurilor, în cel mult 6 săptămîni (durata maximă de maturizare amintită din literatură) ;

b) reprezintă praguri sub care descreșterile lui P'_{sa} și P'_{as} sînt neglijabile ;

c) comparativ cu datele găsite pentru superfosfatul fabricat în U.R.S.S., gata de expediție [4] (tabela 1) probele nr. 12, 13 și 14 — ele sînt puțin mai mari, în concordanță cu faptul că OST 7735—39 admite pentru concentratul de apatită un reziduu de cel mult 8 % pe sita de 0,15 mm, în timp ce făina de apatită utilizată la noi are în medie 15 %.

Exprimarea matematică a premizelor de mai sus duce la următoarele sisteme de ecuații :

$$\left.\begin{aligned} \frac{al'' - al'}{3} &= i''_{sa} - i'_{sa} \\ al'' \times i''_{sa} &= 10{,}75 \end{aligned}\right\} \text{ resp. } \left.\begin{aligned} \frac{al'' - al'}{3} &= i''_{as} - i'_{as} \\ al'' \times i''_{as} &= 8{,}35 \end{aligned}\right\}$$

unde :

al'' este aciditatea liberă finală (după maturizare)

i''_{sa} — insolubil în apă, final (după maturizare)

i''_{as} — neasimilabilul final (după maturizare)

iar al', i'_{sa} și i'_{as} reprezintă valorile caracteristicelor respective ale superfosfatului nematurizat, toate fiind raportate la umiditatea de 10 %.

Rezolvînd sistemele de ecuații de mai sus în raport cu al'' și i''_{sa}, resp. i''_{as}, se găsește :

$$i''_{sa} = \frac{3i'_{sa} - al' \pm \sqrt{(3\,i'_{sa} - al')^2 + 129}}{6} \qquad (2)$$

$$i''_{as} = \frac{3i'_{as} - al' \pm \sqrt{(3\,i'_{as} - al')^2 + 100{,}2}}{6} \qquad (3)$$

Valorile experimentale şi calculate privind evoluţia unor probe de superfosfat *Tabela 1*

Nr. cr.	Proveniența probei	Vîrsta probei analizată în zile	Rezultatele analizelor: R					Rezultatele recalculate pentru $u = 10$, % după formula (1): R'						Rezultatele calculate din formulele (2)—(7)						Observaţii
			%	% P_2O_5										i''		al''				
			Umiditate u	Total t	Aciditate liberă al	Sol. apă sa	Asim. as	t'	al'	sa'	as'	$P'_{sa} = al' \times i_{sa}$	$P'_{as} = al' \times i_{as}$	i''_{sa}	i''_{as}	al''_{sa}	al''_{as}	sa''	as''	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	Uzinele	1	11,1	22,93	7,84	14,47	14,90	23,21	7,94	14,65	15,09	67,94	64,48	6,49	5,94	1,66	1,41	16,72	17,27	—
	„P. Poni"	12	10,27	21,99	5,47	16	16,19	22,06	5,49	16,04	16,24	33	31,9	4,92	4,6	2,19	1,59	17,14	17,46	—
		15	9,43	23,4	5,33	16,1	17,43	23,26	5,30	16,01	17,32	38,4	31,47	6,07	4,76	1,77	1,75	17,19	18,50	—
		19	8,29	23,74	4,29	16,13	17,75	23,26	4,21	15,82	17,42	31,3	24,59	6,58	4,99	1,63	1,67	16,68	18,27	—
		22	8,71	23,50	4,11	16,31	17,82	23,17	4,05	16,08	17,57	28,70	22,69	6,31	4,83	1,70	1,73	16,86	18,34	—
		27	8,22	23,41	3,70	16,51	17,93	22,95	3,63	16,19	17,58	24,6	19,48	6,13	4,75	1,75	1,76	16,82	18,20	—
		30	7,38	23,58	3,85	16,29	17,84	22,92	3,75	15,82	17,34	26,62	20,92	6,41	4,9	1,68	1,70	16,51	18,02	—
		40	5,86	23,64	2,96	17	18,60	22,59	2,83	16,25	17,78	17,92	13,6	6	4,49	1.79	1,86	16,59	18,10	—
2	„P. Poni"	1	14	20,86	10,57	14,83	14,85	21,85	11,08	15,53	15,55	70	69,8	3,61	3,42	2,98	2,44	18,24	18,43	—
		21	7,6	23,42	4,81	17,8	18,5	22,81	4,68	17,34	18,02	25,63	22,44	4,68	3,94	2,30	2,12	18,13	18,87	—
3	„P. Poni"	1	13,96	18,78	11,03	13,76	14,43	19,64	11,53	14,39	15,1	60,56	52,37	2,72	2,05	3,95	4,07	16,92	17,59	—
		22	8,2	21,17	4,53	17,49	18,27	20,75	4,44	17,14	17,91	16,03	12,61	3,24	2,48	3,32	3,37	17,51	18,27	—
		56	4,74	22,89	2,24	19,07	20,2	21,63	2,11	18,03	19,08	7,6	5,37	(3,82)	(2,82)	(2,81)	(2,96)	(17,80)	(18,8)	P'_{sa} şi P'_{as} au scăzut sub 10,75 resp. 8,35
4	„P. Poni"	1	14,21	18,96	11,95	15,10	15,58	19,89	12,53	15,84	16,34	50,77	44,49	1,83	1,39	5,87	6,03	18,06	18,50	—
		16	13,40	19,89	6,58	16,31	16,57	20,66	6,84	16,95	17,22	25,30	23,50	2,74	2,35	3,93	3,56	17,92	18,31	—
		20	11,71	21,25	6,17	17,45	18,09	21,66	6,29	17,78	18,44	24,40	20,25	2,99	2,32	3,61	3,60	18,67	19,34	—
		46	10	21,17	5,18	18,37	19,93	21,17	5,18	18,37	19,93	14,50	6,42	2,50	(1,44)	4,29	(5,79)	18,67	(19,73)	P'_{as} a scăzut sub 8,35
		60	8,57	21,68	4,66	18,45	20,40	21,34	4,59	18,17	20,08	14,55	5,78	2,88	(1,54)	3,73	(5,42)	18,46	(19,80)	Idem
5	„P. Poni"	1	10,57	18,89	12,06	14,80	15,30	19,00	12,13	14,89	15,39	49,85	43,79	1,93	1,46	5,58	5,68	17,07	17,54	—
		26	7,90	19,72	7,66	17,97	18,34	19,27	7,48	17,56	17,92	12,79	10,10	1,19	1,54	7,01	6,98	18,08	17,73	—
		41	5,98	20,10	5,85	17,80	18,75	19,24	5,60	17,04	17,95	12,32	7,23	2,07	(1,40)	5,20	(5,94)	17,17	(17,84)	P'_{as} a scăzut sub 8,35
		59	4,59	20,40	6,36	18,61	19,01	19,24	6,00	17,55	17,93	10,14	7,86	(1,74)	(1,36)	(6,16)	(6,14)	(17,49)	(17,88)	P'_{as} şi P'_{sa} au scăzut scăzut sub 10,75 resp. 8,35
6	„P. Poni"	1	14,87	19,21	7,66	16,05	16,67	20,31	8,10	16,96	17,62	27,12	21,78	2,25	1,66	4,78	5,02	18,06	18,65	—
		15	12,49	20,79	4,29	17,66	18,42	21,38	4,41	18,17	18,94	14,17	10,76	2,95	2,22	3,64	3,76	18,43	19,16	—
7	Laboratorul ICECHIM	1	12,24	22,70	8,80	14,20	14,80	23,28	9,02	14,55	15,18	78,75	73,05	6,29	5,59	1,71	1,49	16,99	17,69	Preparat cu $R = 50$ p. H_2SO_4/100 p. apatită
		15	5,30	25,00	4,00	16,90	18,00	23,75	3,80	16,05	17,10	29,25	25,25	6,95	5,86	1,55	1,43	16,80	17,89	
8	idem	1	11,60	22,30	10,80	14,80	15,20	22,75	11,00	15,09	15,50	84,20	79,60	4,75	4,24	2,26	1,97	18,00	18,51	Prep. cu $R = 55$ p. H_2SO_4/100 p. apatită
		15	6,95	24,00	5,60	17,00	17,50	23,20	5,42	16,42	16,90	36,80	34,18	5,61	5,04	1,91	1,66	17,58	18,15	
9	idem	1	12,7	21,6	12,3	15,6	15,8	22,25	12,70	16,09	16,30	78,10	75,50	3,09	2,74	3,48	3,06	19,16	19,51	Prep. cu $R = 60$ p. H_2SO_4/100 p. apatită
		15	7,9	22,3	6,1	17,3	18,3	21,80	5,95	16,90	17,90	29,18	23,20	3,85	2,88	2,80	2,90	17,95	18,9	
10	idem	1	16,5	19,7	14,5	14,2	14,7	21,20	15,60	15,30	15,85	92,00	83,50	2,27	1,74	4,72	4,78	18,92	19,46	Prep. cu $R = 65$ p. H_2SO_4/100 p. apatită
		15	10,4	20,2	9,0	17,9	18,8	20,25	9,03	17,98	18,88	20,50	12,39	1,56	1,04	6,90	8,03	18,69	19,21	
11	idem	1	10,7	19,3	15,8	15,1	16,0	19,45	17,09	15,20	16,10	72,50	57,20	1,30	0,87	8,25	9,65	18,15	18,58	Prep. cu $R = 70$ p. H_2SO_4/100 p. apatită
		15	6,5	20,2	8,4	18,8	19,0	19,45	8,09	18,10	18,30	10,91	9,30	1,33	1,06	8,05	7,84	18,11	18,38	
12	URSS proces periodic	Pr.	14,5	19,9	11,9	. . .	16,7	20,98	12,51	. . .	17,60	. . .	42,30	. . .	1,32	. . .	6,33	. . .	19,66	—
		e.	12,7	20,5	5,1	. . .	18,9	21,17	5,25	. . .	19,50	. . .	8,76	. . .	1,63	. . .	5,13	. . .	19,54	—
13	URSS proces continuu	Pr.	12,7	20,7	12,2	. . .	17,8	21,38	12,60	. . .	18,35	. . .	38,18	. . .	1,18	. . .	7,04	. . .	20,20	—
		e.	9,8	21,5	5,00	. . .	20,2	21,45	4,99	. . .	20,18	. . .	6,34	. . .	(1,48)	. . .	(5,62)	. . .	(19,96)	P'_{as} a scăzut sub 8,35
14	URSS proces semicontinuu	Pr.	13,2	20,3	12,2	. . .	17,15	21,03	12,65	. . .	17,29	. . .	47,40	. . .	1,44	. . .	5,78	. . .	19,58	—
		e.	11,0	20,8	4,4	. . .	19,6	21,02	4,35	. . .	19,81	. . .	5,26	. . .	(1,55)	. . .	(5,37)	. . .	(19,46)	P'_{as} a scăzut sub 8,35

Explicaţii: Numerele din paranteză se referă la valori calculate în cazurile cînd P'_{sa} resp. P'_{as} găsite erau mai mici decît 10,75 resp. 8,35. La probele nr. 12—14 indicaţiile din coloana 2 se referă la caracterul procesului de fabricaţie. Indicaţiile din coloana 3 sînt: *pr* = superfosfat proaspăt; *e* = superfosfat gata de expediţie.

iar

$$al'' = \frac{10{,}75}{i''_{sa}} \quad (4)$$

sau $$al'' = \frac{8{,}35}{i''_{as}} \quad (5)$$

Evident : $$sa'' = t' - i''_{sa} \quad (6)$$

iar $$as'' = t' - i''_{as} \quad (7)$$

sa "resp. *as*" însemnînd solubil în apă, resp. asimilabilul final (după maturizare).

Principial ar trebui ca valorile lui al'' calculate din i''_{sa} sau i''_{as} să fie indentice. Practic ele diferă — uneori destul de mult — în sensul celor spuse în introducere cu privire la precizia formulei. De aceea vom însemna cu al''_{sa} resp. al''_{as} valorile aciditățiilor libere finale, calculate din i''_{sa} resp. i''_{as}

Am aplicat fomulele (1) — (7) unor probe de superfosfat obținute la uzinele „P. Poni", în laboratorul sectorului „Ingrășăminte"—ICECHIM precum și la fabrici din U.R.S.S. din concentrat de apătită de Kola, după literatură [4]. Rezultatele sînt redate în tabela 1.

Interpretarea statistică a rezultatelor

[5] [6] [7] [8] și [9]

Din datele celor 14 probe studiate s-au calculat valorile trecute în tabela 2.

In coloanele 3, 6, 9, și 12 ale acesteia s-au trecut mediile aritmetice ale lui al'', sa'', as'' și t' valorile medii $al'' — M\ (al'')$ — s-au calculat din al''_{sa} și al''_{as} luate la un loc.

In coloanele 4, 7, 10, și 13 figurează erorile medii, pătratice ale lui al'', sa'', as'' și t' calculate după formula :

$$S = \pm \sqrt{\frac{\sum e_i^2}{n-1}}$$

unde e_i este „eroarea aparentă". adică diferența dintre valoarea medie și o valoare izolată, iar

n reprezintă numărul determinărilor izolate (cifrele din coloana 2).

În coloanele 5, 8, 11 și 14 apar erorile medii, pătrate, relative ale determinările izolate, rezultate din relația :

$$\%S = \pm \frac{S}{M} \times 100$$

unde M reprezintă media aritmetică a valorilor izolate, respective.

S-a amintit în introducere că unul din motivele preciziei limitate a formulei de calcul al evoluției superfosfatului, îl constituie chiar neprecizia datelor analitice. Întrucît nu s-au efectuat determinări în paralel care să permită calculul erorilor valorilor găsite prin analiză, s-a presupus că toate valorile t' găsite pentru aceeași probă ar trebui să fie egale. Pornind de la această premiză, se poate admite că $S\ (t')$, resp. $\%S(t')$ ne orientează cu privire la precizia metodei analitice utilizate. Reamintim că numărul valorilor izolate, deduse prin calcul (al'', sa'' și as'') este întotdeauna egal cu numărul valorilor izolate, determinate prin analiză (al', sa', as' și t'). (Se precizează că aceste din urmă valori sînt considerate în cazul de față, ca și în discuțiile următoare, ca „valori experimentale", deoarece oglindesc însăși analiza superfosfatului, neaplicînd acesteia decît o corecție de umiditate ; spre deosebire de acestea, al'', sa'' și as'' sînt „valori calculate").

Examinînd tabela 2, se constată următoarele :

a) Împrăștierea valorilor izolate ale lui sa'' și as'' față de valorile medii respective sînt de același ordin de mărime cu împrăștierea valorilor experimentale t', după cum reiese din confruntarea valorilor din coloanele 8 și 11 cu cele din 14.

Aceasta însemnează că fluctuațiile valorilor deduse prin calcul (sa'' și as'') se pot explica chiar prin împrăștierea determinărilor experimentale care le stau la bază. Acest fapt este remarcabil dacă ne gîndim că valorile lui sa'' și as'' s-au calculat pe baza unor analize efectuate într-un interval de timp cît se poate de larg (1—60 zile).

b) Împrăștierile lui al'' în schimb, depășesc considerabil pe ale lui t' (vezi coloana 5, față de 14), ceea ce denotă că ele nu se mai pot explica numai prin erorile de analiză.

S-a încercat să se facă o analiză statistică mai aprofundată a rezultatelor pe baza reprezentărilor grafice din figurile 2—5. Aici s-au trecut numai probele pentru care existau cel puțin cîte 3 valori pentru al', sa' și as', respectiv al'', sa'' și as''. (Fiecare valoare al'' înseamnă în cazul de față media dintre al''_{sa} și al''_{as}).

Pentru a se putea interpreta matematic curbele din figurile 2—5, s-a recurs la următorul raționament :

— S-a considerat că, curbele trasate reprezintă valorile adevărate (= A, vezi coloanele 2—4 din tabela 3 *a*).

Tabela 2

Mediile aritmetice și erorile medii pătrate ale valorilor calculate și experimentale

Nr. probei	Numărul determinărilor izolate n	Valorile calculate : al'', sa'', și as''									Valoarea experimentală : t'		
		$M\ (al)$	$S\ (al'')$ ±	$\%\ S/al'')$ ±	$M\ (sa'')$	$S\ (sa'')$ ±	$\%S(sa'')$ ±	$\%\ M\ (as'')$	$S\ (as'')$ ±	$\%S(as'')$ ±	$M(t')$	$S(t')$ ±	$\%\ S(t')$ ±
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	8	1,73	0,16	9,24	16,81	0,23	1,36	18,02	0,42	2,35	22,93	0,40	1,73
2	2	2,46	0,36	14,6	18,19	0,08	0,42	18,65	0,31	1,66	22,33	0,68	3,03
3	3	2,91	0,69	23,57	17,41	0,45	2,58	18,22	0,61	3,32	20,67	0,99	4,76
4	5	4,58	1,04	22,77	18,36	0,36	1,95	19,14	0,69	3,63	20,94	0,69	3,32
5	4	6,09	0,68	11,15	17,45	0,46	2,64	17,75	0,15	0,84	19,19	0,12	0,62
6	2	4,30	0,70	16,28	18,25	0,27	1,42	18,41	0,35	1,92	20,85	0,76	3,65
7	2	1,55	0,12	7,76	16,90	0,14	0,83	17,79	0,14	0,79	23,52	0,34	1,44
8	2	1,95	0,24	13,34	17,79	0,30	1,66	18,33	0,25	1,37	22,98	0,32	1,41
9	2	3,06	0,30	9,80	18,56	0,86	4,64	19,22	0,42	2,20	22,03	0,32	1,47
10	2	6,11	1,64	26,84	18,86	0,24	1,27	19,34	0,18	0,95	20,73	0,68	3,27
11	2	8,45	0,82	9,70	18,13	0,03	0,16	18,48	0,14	0,76	19,45	0,00	0,00
12	2	5,73	1,20	20,94	. . .	. . .	. . .	19,60	0,08	0,44	21,08	0,14	0,66
13	2	6,33	1,42	22,44	. . .	. . .	. . .	20,08	0,17	0,85	21,42	0,06	0,27
14	2	5,58	0,42	7,52	. . .	. . .	. . .	19,52	0,08	0,52	21,03	0,00	0,00

Figurile 2 se referă la proba 1

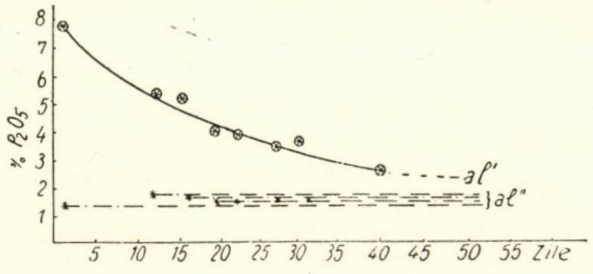


Fig. 2 *a* Compararea curbei valorilor experimentale ale lui *al'* cu dreptele corespunzătoare valorilor calculate ale lui *al''*.

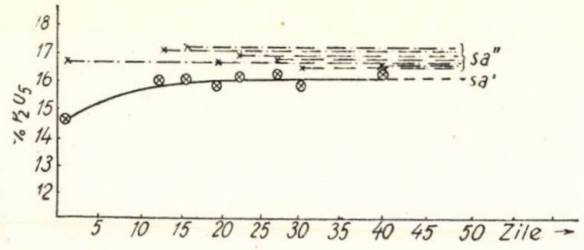


Fig. 2 *b* Compararea curbei valorilor experimentale ale li *sa'* cu dreptele corespunzătoare valorilor calculate ale lui *sa''*

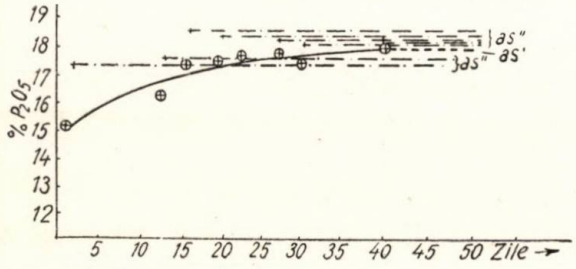


Fig. 2 *c* Compararea curbei valorilor experimentale ale lui *as'* cu dreptele corespunzătoare valorilor calculate ale lui *as''*

— În cazurile lui *al''*, *sa''* și *as''* drept valori adevărate s-au luat ordonatele dreptelor întrerupte, trase în prelungirea curbelor (adică de fapt tangentele curbelor respective). Aceste valori *A* figurează în coloanele 5—7 ale tabelei de mai sus.

Legenda figurilor 2 — 5

reprezintă variația valorilor lui *al'*

„ „ „ „ *as'*

„ „ „ „ *sa'*

„ valorile calculate pentru *al''* din valoarea *al'* determinată în ziua respectivă

„ „ „ pentru *sa''* din valoarea *sa* determinată în ziua respectivă

„ „ „ pentru *as''* din valoarea *as'* determinată în ziua respectivă

„ extrapolarea curbelor reprezentative ale variațiilor lui *al'*, *sa'* și *as'*

Figurile 3 se referă la proba 3

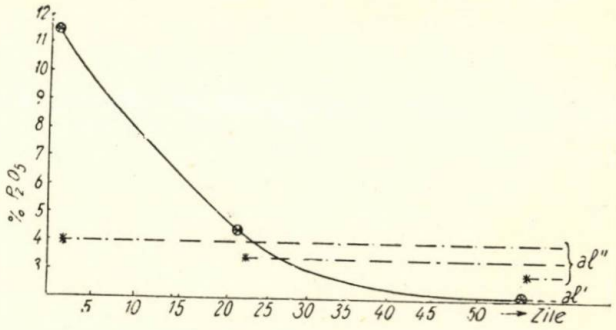


Fig. 3 *a* Compararea curbei valorilor experimentale ale lui *al'* cu dreptele corespunzătoare valorilor calculate ale lui *al''*.

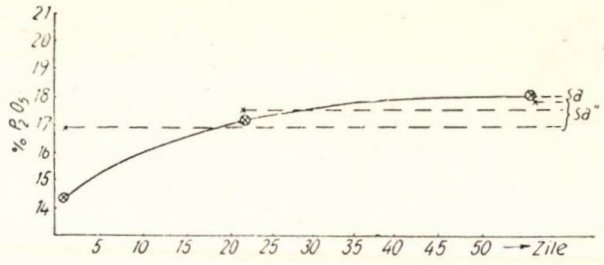


Fig. 3 *b* Compararea curbei valorilor experimentale ale lui *sa'* cu dreptele corespunzătoare valorilor calculate ale lui *sa''*.

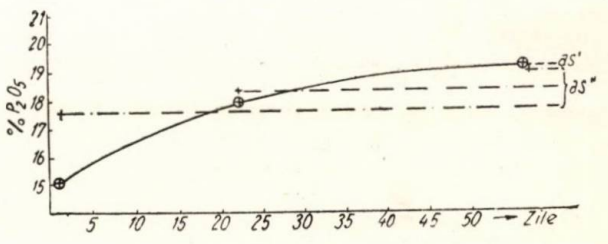


Fig. 3 *c* Compararea curbei valorilor experimentale ale lui *as'* cu dreptele corespunzătoare valorilor calculate ale lui *as''*

— S-au presupus toate valorile adevărate (*A*) egale cu 100 și s-au recalculat în mod corespunzător *al'*, *sa'*, *as'*, *al''*, *sa''* și *as''*, trecînd valorile noi, găsite în coloanele 8—13 ale tabelei 3 *a*.

— S-au calculat mediile aritmetice ale noilor valori al'_{100}, sa'_{100}, as'_{100}, al''_{100}, sa''_{100} și as''_{100} luate în ansamblu, într-o ducîndu-le în coloana 1 a tabelei 3 *b*.

— S-au calculat noile valori ale erorilor determinărilor izolate, față de mediile respective din tabela 3 *b* și s-au trecut în coloanele 14—19 ale tabelei 3 *a*.

— În continuare s-au calculat „împrăștierile", $\left(S^2 = \frac{\Sigma e_i}{n-1}\right.$, e_i fiind erorile izolate din tabela 3 *a*, iar *n* numărul determinărilor), erorile medii, pătratice $\left(S = \pm\sqrt{\frac{\Sigma e_i}{n-1}}\right)$, erorile medii, pătratice ale valorilor medii $\left(S_M = \pm\sqrt{\frac{\Sigma e_i}{n\,(n-1)}}\right)$, $t''_\alpha = \frac{|M|-|A|}{S_M}$ și $t_\alpha \times S$ pentru $t_\alpha = 2{,}85$ (corespunzînd la siguranța $\alpha = 0{,}99$), toate aceste valori trecîndu-se în tabela 3 *b*.

Figurile 4 se referă la proba 4

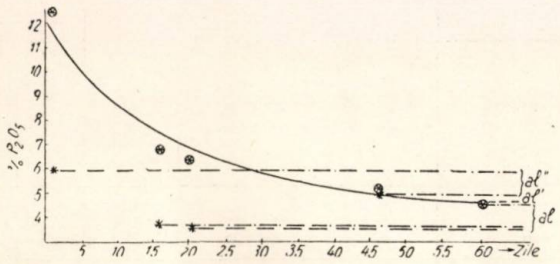


Fig. 4 *a* Compararea curbei valorilor experimentale ale lui *al'* cu dreptele corespunzătoare valorilor calculate ale lui *al''*.

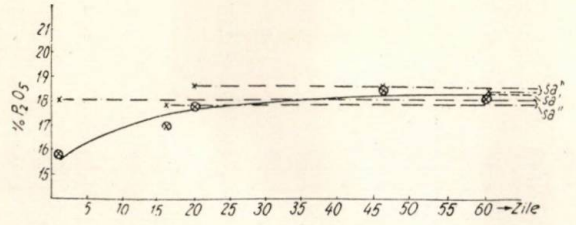


Fig. 4 *b* Compararea curbei valorilor experimentale ale lui *sa'* cu dreptele corespunzătoare valorilor calculate ale lui *sa''*.

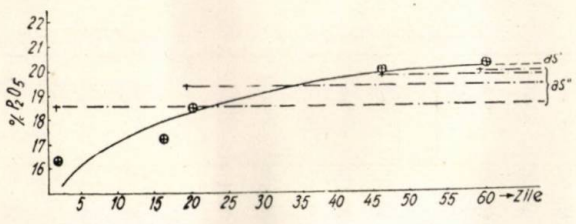


Fig. 4 *c* Compararea curbei valorilor experimentale ale lui *as'* cu dreptele corespunzătoare valorilor calculate ale lui *as''*.

Figurile 5 se referă la proba 5

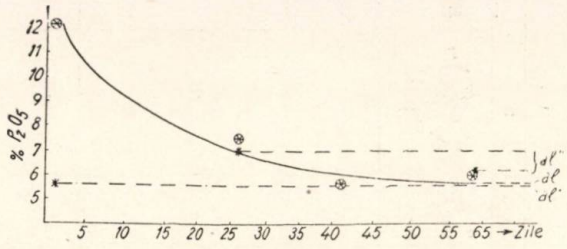


Fig. 5 *a* Compararea curbei valorilor experimentale ale lui *al'* cu dreptele corespunzătoare valorilor calculate ale lui *al''*.

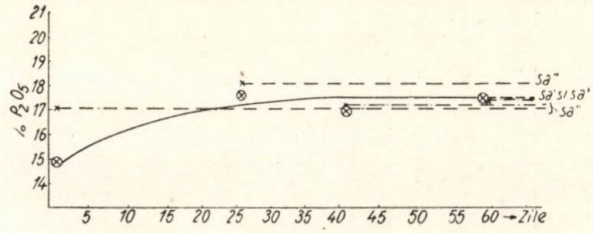


Fig. 5 *b* Compararea curbei valorilor experimentale ale lui *sa'* cu dreptele corespunzătoare valorilor calculate ale lui *sa''*.

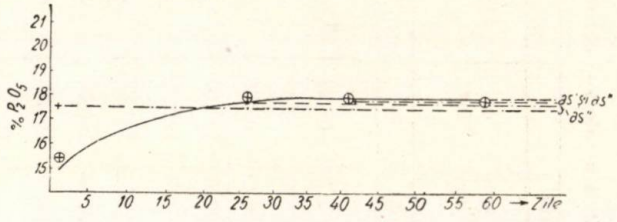


Fig. 5 *c* Compararea curbei valorilor experimentale ale lui *as'* cu dreptele corespunzătoare valorilor calculate ale lui *as''*.

Se menționează că pentru toate valorile din această din urmă tabelă n (numărul determinărilor) = 20.

Pentru comparație s-a aplicat un raționament analog cu cel de mai sus și pentru calculul erorilor lui t', tot la probele nr. 1, 3, 4 și 5. În cazul acesta valorile adevărate (A) s-au considerat a fi tocmai mediile M (t') din coloana 12, a tabelei 2. S-au recalculat valorile determinărilor izolate pentru $A = 100$, s-a luat media lor aritmetică, comună ($n = 20$), s-au calculat erorile izolate față de această medie, iar final S^2, S, S_M și t'' după procedeul de mai sus; valorile din urmă figurează în tabela 3 *c*.

Explicații și interpretări la tabelele 3a-3c

a) Este de precizat din capul locului că, valorile adevărate A găsite (și în special cele privind „valorile experimentale") nu le putem considera decît aproximative.

b) Valorile t''_α fiind întotdeauna inferioare lui $t_\alpha = 2{,}85$, reiese că, este foarte probabil ca mediile a cîte 20 de determinări izolate să se încadreze în limitele $A \pm t_\alpha \cdot S_M$. Aceasta însemnează :

— în cazul „valorilor experimentale" *al' sa'* și *as'* că, curbele respective din figura 2—5 au fost corect trasate față de punctele experimentale ;

— în cazul „valorilor calculate" *"al"*, *sa''* și *as''* că, metoda de calcul nu este esențial eronată și nici nu implică erori sistematice.

— în cazul lui t', A fiind considerat prin definiție egal cu M, este firesc ca t''_α să fie zero.

c) Mărimea erorilor medii, pătratice ale valorilor medii (S_M) arată că precizia rezultatului (obținut ca medie din 20 de determinări) este aceeași pentru *sa''* și *as''* ca și în cazul "valorilor experimentale" și este ceva mai redusă, dar totuși satisfăcătoare pentru *al''*.

d) Împrăștierele S^2, ale „valorilor calculate" *sa''* și *as''* sînt aproximativ de același ordin de mărime ca cele ale „valorilor experimentale" *al'*, *sa'*, *as'* și *t'*.

Împrăștierea valorilor lui *al''* însă, le întrece pe celelalte ca ordin de mărime de cca 100 ori.

Aceasta ne face să bănuim că precizia metodei de calcul al lui *al''* este redusă.

e) Faptele prevăzute la punctul anterior sînt demonstrate cantitativ prin valorile lui $t_\alpha S$. Într-adevăr, pentru $n = 20$, siguranța $\alpha = 0{,}99$ aleasă însemnează că, eroarea accidentală a unei determinări izolate poate fi mai mare decît mărimea $t_\alpha \cdot S$ abia în 1% din cazuri. Ori, pe cînd aceste erori, practic maxime, variază în cazul „valorilor experimentale" între 4—7,4 la „valorile calculate" *sa''* și *as''* ele variază între 9,2—10, iar la *al''* se ridică pînă la 104.

Toate aceste mărimi se referă la valoarea adevărată $A = 100$, așa încît valorile $\cdot t_\alpha S$ redate mai sus sînt erori relative (procentuale) raportate la A.

Se constată prin urmare că, *erorile săvîrșite, determinînd sa'' și as'' prin calcul depășesc numai cu 1,8—6% erorile de 4—7,4% inerente analizelor efectuate.*

Prelucrarea matematică a valorilor din figurile nr. 2—5 *Tabela 3a*

Nr. probei	Valorile adevărate: A					Valorile recalculate pentru $A = 100$							Erorile izolate, recalculate faţă de mediile din tabela 3b					
	$A\ (al')$	$A\ (sa')$	$A\ (as')$	$A\ (al'')$	$A\ (sa'')$	$A\ (as'')$	al'_{100}	sa'_{100}	as'_{100}	al''_{100}	sa''_{100}	as''_{100}	$\left\lvert M\left(\frac{al'_{100}}{al'_{100}}\right)\right\rvert -$	$\left\lvert M\left(\frac{sa'_{100}}{sa'_{100}}\right)\right\rvert -$	$\left\lvert M\left(\frac{as'_{100}}{as'_{100}}\right)\right\rvert -$	$\left\lvert M\left(\frac{al''_{100}}{al''_{100}}\right)\right\rvert -$	$\left\lvert M\left(\frac{sa''_{100}}{sa''_{100}}\right)\right\rvert -$	$\left\lvert M\left(\frac{as''_{100}}{as''_{100}}\right)\right\rvert -$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	7,95	14,55	14,85	2,50	16,10	17,90	100	100,69	101,68	60,0	103,73	96,65	0,24	0,51	1,02	36,86	2,49	2,27
	5,30	15,85	16,70	2,50	16,10	17,90	103,77	101,26	97,30	76,0	106,52	97,48	3,53	1,08	3,36	20,86	5,28	1,44
	4,90	15,90	16,90	2,50	16,10	17,90	108,16	100,63	102,36	72,0	106,84	103,35	5,86	0,45	1,70	24,86	5,60	4,43
	4,45	16,00	17,15	2,50	16,10	17,90	94,38	98,75	101,46	66,0	103,73	101,96	7,92	1,43	0,80	30,86	2,49	3,04
	4,15	16,00	17,30	2,50	16,10	17,90	97,59	100,63	101,44	68,0	104,65	102,52	2,65	0,45	0,78	28,86	3,41	3,60
	3,75	16,05	17,55	2,50	16,10	17,90	97,35	101,25	100,03	70,0	104,35	101,68	2,91	1,07	0,63	26,86	3,11	2,76
	3,45	16,05	17,65	2,50	16,10	17,90	108,70	98,75	98,30	68,00	102,48	100,56	8,46	1,43	2,36	28,86	1,24	1,64
	2,85	16,10	17,80	2,50	16,10	17,90	100	100,93	100,00	62,00	103,10	101,12	0,24	0,75	0,66	34,86	1,86	2,20
3	11,55	14,40	15,10	2,10	18,05	19,10	100	100	100	190,5	93,63	94,76	0,24	0,18	0,66	93,64	7,61	4,16
	4,45	17,15	17,90	2,10	18,05	19,10	100	100	100	162,0	96,96	95,55	0,24	0,18	0,66	65,14	4,28	3,37
	2,10	18,05	19,10	2,10	18,05	19,10	100	100	100	147,6	98,62	98,43	0,24	0,18	0,66	50,74	2,62	0,49
4	12,0	15,55	15,05	4,70	18,25	20,00	104,58	101,94	108,64	126,6	98,90	92,50	4,34	1,75	7,98	29,74	2,34	6,42
	7,4	17,50	17,80	4,70	18,25	20,00	92,56	96,86	96,63	78,7	98,08	91,50	7,68	3,32	4,03	18,16	3,16	7,42
	6,75	17,70	18,30	4,70	18,25	20,00	93,33	100,57	100,82	76,6	102,19	96,75	6,91	0,39	0,16	20,26	0,95	2,17
	4,95	18,15	19,85	4,70	18,25	20,00	105,05	101,1	100,50	106,4	102,19	98,75	4,81	0,92	0,16	9,54	0,95	0,17
	4,70	18,25	20,00	4,70	18,25	20,00	97,87	99,45	100,5	78,7	101,1	99,0	2,37	0,73	0,16	18,16	0,14	0,08
5	12,80	14,70	15,00	5,70	17,55	17,95	94,92	101,36	102,67	98,20	97,15	97,77	5,32	1,18	2,01	1,34	4,09	1,15
	6,90	17,20	17,75	5,70	17,55	17,95	108,70	102,04	100,85	122,8	103,13	98,89	8,46	1,86	0,19	25,94	1,89	0,03
	6,05	17,55	17,95	5,70	17,55	17,95	92,55	97,15	100,00	98,2	97,72	99,44	7,69	3,03	0,66	1,34	3,52	0,52
	5,70	17,55	17,95	5,70	17,55	17,95	105,26	100,29	100,00	108,8	99,72	99,72	5,02	0,11	0,66	11,94	1,52	0,80

Tabela 3b

	Medii aritmetice : M	„Împrăștierea" S^2	Erori medii pătrate : S	Erori medii pătrate ale valorilor medii : S_M	t''_α	$t_\alpha \cdot S$ pentru = t_α 2,85 (α = 0,99)
al'	$M(al') = 100,24$	$S^2(al') = 29,26$	$S(al') = \pm 5,41$	$S_M(al') = \pm 1,21$	$t''_\alpha(al') = 0,198$	$t_\alpha\ S(al') = 15,41$
sa'	$M(sa') = 100,18$	$S^2(sa') = 1,96$	$S(sa') = \pm 1,40$	$S_M(sa') = \pm 0,31$	$t''_\alpha(sa') = 0,58$	$t_\alpha\ S(sa') = 3,99$
as'	$M(as') = 100,66$	$S^2(as') = 5,81$	$S(as') = \pm 2,41$	$S_M(as') = \pm 0,35$	$t''_\alpha(as') = 1,90$	$t_\alpha\ S(as') = 6,87$
al''	$M(al'') = 96,86$	$S^2(al'') = 1339,68$	$S(ai'') = \pm 36,6$	$S_M(al'') = \pm 8,18$	$t''_\alpha(al'') = 0,384$	$t_\alpha\ S(al'') = 104,1$
sa''	$M(sa'') = 101,24$	$S^2(sa'') = 12,30$	$S(sa'') = \pm 3,5$	$S_M(sa'') = \pm 0,785$	$t''_\alpha(sa'') = 1,58$	$t_\alpha\ S(sa'') = 9,98$
as''	$M(as'') = 98,92$	$S^2(as'') = 10,35$	$S(as'') = \pm 3,22$	$S_M(as'') = \pm 0,72$	$t''_\alpha(as'') = 1,51$	$t_\alpha\ S(as'') = 9,18$

Tabela 3

Rezultatele calculului eroilor pentru t' (pe baza probelor nr. 1, 3, 4 și 5)

Media aritmetică : $M = A$ (valoare adevărată	„Împrăștierea" S^2	Eroare medie pătratică S	Eroarea medie pătratică a mediei : S_M	t''_α	$t_\alpha \cdot S$ pentru $t_\alpha = 2.85$ ($\alpha = 0,99$)
$M(t') = 100$	$S^2(t') = 6,80$	$S(t') = 2,605$	$S_M(t') = 0,58$	$t''\alpha\ (t') = 0$	$t_\alpha\ S(t') = 7,41$

Posibilități de aplicare a formulei de calcul al evoluției superfosfatului.

a) Definind viteza de evoluție a superfosfatului ca derivata produsului P'_{sa} sau P'_{as} în raport cu timpul, adică :

$$v_e = \frac{dP'_{sa}}{dt} \text{ sau } w_e = \frac{dP'_{as}}{dt}$$

iar timpul de maturizare drept abscisa (t) pentru care v_e sau w_e devine egală cu zero, se va dispune de criterii obiective, internaționale de stabilire a valorii unui minereu fosfatic sau a unui procedeu tehnologic din punctul de vedere al fabricării superfosfatului.

În acest scop se recomandă efectuarea unor analize de superfosfat după metode mai riguroase (de exemplu extracția cu solvenți organici în vederea determinării acidității libere) și adîncirea cercetărilor cu scopul de a da explicația chimică a legilor matematice găsite. Aceasta ar putea conduce la elucidarea unor aspecte noi ale mecanismului reacțiilor de atac și maturizare.

b) Formulele propuse permit urmărirea producției și a vînzărilor de superfosfat direct în unități (de exemplu tone) de P_2O_5 solubil sau asimilabil. Într-adevăr se poate deduce printr-un raționament simplu că, în 100 tone de superfosfat se vor găsi după maturizare :

$$sa'' \frac{sa}{sa'} = sa'' \frac{100-u}{90} = SA'' \text{ tone } P_2O_5 \text{ sol. în apă} \qquad (8)$$

sau

$$as'' \frac{as}{as'} = as'' \frac{100-u}{90} = AS'' \text{ tone } P_2O_5 \text{ asimilabil} \qquad (9)$$

unde sa, sa', sa'', as, as', as'' și u au semnificațiile arătate în cuprinsul articolului (100 tone reprezintă greutatea superfosfatului cîntărit la data analizei).

Practic se recomandă ca formula de calcul al evoluției superfosfatului să se aplice numai pentru produse al căror $P'_{sa} > 10,75$ sau $P'_{as} > 8,35$.

Exemple :

— Analiza unui superfosfat proaspăt (de cel puțin o zi) a dat :

Umiditatea : $u = 11,1\ \%$

P_2O_5 total : $t = 22,93\ \%$

Aciditate liberă în

P_2O_5 : $al = 7,84\ \%$

P_2O_5 solubil : $sa = 14,47\ \%$

P_2O_5 asim : $as = 14,90\ \%$

Se calculează după formulele (1)—(7) :

$sa' = 14,65$, $sa'' = 16,72$

$as' = 15,09$, $as'' = 17,27$

de unde pe baza formulelor (8) și (9) rezultă :

$SA'' = 16,51$ tone P_2O_5 sol. în apă

și

$AS'' = 17,05$ tone P_2O_5 asimilabil

care se vor găsi după maturizare în 100 tone superfosfat proaspăt.

Greutatea lotului de superfosfat fabricat se poate calcula cunoscîndu-se consumul de apatită și conținutul acesteia în P_2O_5. Fie consumul 50 tone de apatită cu 39 % P_2O_5. Lotul de superfosfat cu analiza de mai sus cîntărește atunci :

$$50 \times \frac{39,00}{22,93} = 85,06 \text{ tone.}$$

Producția secției se va lua în considerare *nu* în 85,06 tone brute de superfosfat, ci în

$0,8506 \times 16,51 = 14,05$ tone P_2O_5 sol. în apă

sau în

0,8506 × 17,05 = 14,51 tone P_2O_5 asimilabil.

— Fabrica livrează 50 tone de superfosfat cu compoziția :

$u = 9,43$; $t = 23,40$; $al = 5,33$; $sa = 16,10$; $as = 17,43$.

Se calculează :

P'_{sa} = 38,40, fiind mai mare decît 10,75, iar

P'_{as} = 31,47 „ „ „ „ 8,35

se aplică formulele (8) și (9) și se găsește :

SA'' = 17,28 tone P_2O_5 solubil în apă

AS'' = 18,62 tone P_2O_5 asimilabil

Deci, se va considera că fabrica a vîndut *nu* 50 tone brute de superfosfat, ci

0,50 × 17,28 = 8,64 tone P_2O_5 sol. în apă sau

0,50 × 18,62 = 9,31 tone P_2O_5 asimilabil.

— Compoziția superfosfatului la livrare este :

$u = 4,74$; $t = 22,89$; $al = 2,24$; $sa = 19,07$; $as = 20,20$.

Se calculează :

$P'_{sa} = 7,60 < 10,75$ sau

$P'_{as} = 5,37 < 8,35$.

Formulele de calcul nu se mai aplică, ci se consideră direct că fabrica vinde 19,07 tone P_2O_5 solubil și 20,20 tone P_2O_5 asimilabil pentru fiecare 100 tone brute de superfosfat.

În vederea perfecționării formulelor se prevede verificarea și eventual modificarea coeficienților utilizați, pe baza practicei de uzină.

Concluzii

Se arată că, în vederea intensificării preocupării pentru calitatea superfosfatului atît din partea producătorilor, cît și din partea beneficiarilor, ar fi de preferat ca producția și livrările de superfosfat să fie evaluate în tone de P_2O_5 solubil în apă sau în tone de P_2O_5 asimilabil conținute, față de simpla evaluare cantitativă, practicată în trecut.

Acest deziderat se lovește însă de două piedici :

— Necunoașterea compoziției finale (de după maturizare) a unui superfosfat proaspăt produs și

— Necesitatea de a livra de cele mai multe ori superfosfatul în stare incomplet maturizată.

Pentru rezolvarea acestor dificultăți se propun formule care permit, pornind de la datele găsite prin analiza superfosfatului, să se calculeze atît compoziția lui finală (raportată la umiditatea standard de 10 %), cît și tonele de P_2O_5 solubil, respectiv asimilabil pe care le vor conține după maturizare 100 tone din superfosfatul supus analizei.

Reprezentarea grafică și analiza statistică a rezultatelor arată că, formulele redau adevărul cu o suficientă exactitate în cazul conținutului în P_2O_5 solubil, resp. asimilabil, dar furnizează date prea împrăștiate atunci, cînd este vorba de cunoașterea acidității libere finale. Această lipsă va putea fi remediată prin mărirea preciziei metodelor analitice utilizate.

Formulele propuse vor putea iniția noi criterii de cercetări tehnico-științifice.

Se dau exemple de aplicare a formulelor pentru cazuri considerate importante în industria superfosfatului.

Formulele discutate se referă la superfosfat fabricat după o anumită tehnologie din concentrat de apatită de Kola de o anumită granulometrie, dar ele sînt valabile principial (schimbînd coeficienții adoptați) pentru orice fel de materie primă fosfatică și orice tehnologie.

Bibliografie

[1] *Dubovițschi A. M.* și *Sereșevschi A. I.* : „Tehnologia Ingrășămintelor Minerale" Ed. Gozhimizdat 1947.

[2] *Parrish P., Ogilore A.* și *Mech M. I.* : „Calcium superphosphate and compound fertilizers" Ed. Hutchinson.

[3] *Kirk R. E.* și *Othmer D. F.* : „Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 6 pag. 410.

[4] *Tîrlin D. L.* : „Realizări în fabricarea superfosfatului și căile dezvoltării ei ulterioare" Jurnal Pricladnoi Himii, vol. 28, nr. 10, 1955, pag. 1025—1036.

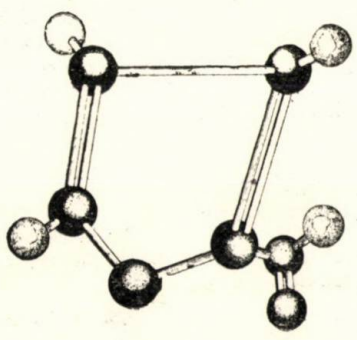
[5] *Liteanu C.* : „Prelucrarea rezultatelor analizei chimice și în general a rezultatelor oricărei determinări" Revista de Chimie nr. 12, 1954 pag. 591—595.

[6] *Ene I.* : „Pe marginea unui articol despre prelucrarea rezultatelor analizelor chimice". Revista de Chimie nr. 5, 1955, pag. 249—251.

[7] *Liteanu C.* : „Tot despre prelucrarea rezultatelor analizei chimice". Revista de Chimie nr. 6, 1955 pag. 309—312.

[8] *Onițiu Fl.* : „Precizări privind prelucrarea rezultatelor analizei chimice". Revista de Chimie nr. 10, 1955, pag. 553—554.

[9] *Graceva E. G.* : „Despre folosirea metodelor matematice pentru interpretarea rezultatelor analizei chimice". Caet selectiv de chimie nr. 6,1952, pag. 10—15, după Jurnal Analiticescoi Himii vol. 12,1952, nr. 1 (ianuarie) pag. 48—51.



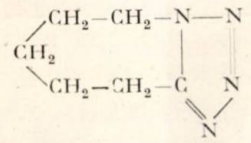
PENTAMETILENTETRAZOL

Ing. J. MARCUS
de la Institutul de cercetări chimico-farmaceutice

PENTAMETILENTETRAZOLUL (Cardiazol — Pentazol — Metrazol) este un medicament bine cunoscut, introdus de mult în medicină, pentru acțiunea sa *analeptică*, de stimulare a centrelor nervoase vasomotorice, medulare și respiratorii. Această acțiune analeptică, foarte puternică (întrecută numai de puține alte substanțe, ca de exemplu de picrotoxină) este folosită în afecțiuni cardiace, ca antidot în intoxicările cu barbiturici, alcool, opiate, cloroform etc.

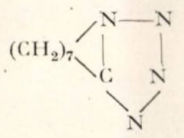
Substanța este bine suportată în doze convenabile și se elimină relativ repede prin metabolizare în ficat. Se administrează per oral în doze de 0,1 g sau intramuscular, respectiv subcutan (soluție 10 %) substanța fiind ușor solubilă în apă și rezistentă la sterilizare prin fierbere, în soluție [5], [6]. În doze mari, substanța provoacă spasme foarte puternice.

Pentametilen - 1,5 tetrazolul este un biciclu cu structura următoare :

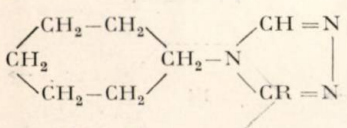


Gr. mol 138 ; cristale albe cu p. t. 57...60° solubile în apă, alcool, cloroform. [2, 3, 5, 6]

Acțiunea sa fiziologică este legată de prezența ciclului tetrazolic, cum rezultă din efectul analeptic al unor substanțe cu structură analoagă : tetrazolii cu ciclu hepta și octametilenic :

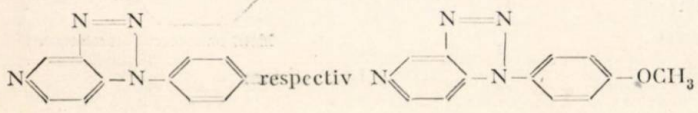


derivatul tetrazolic al camforei (thujonei) respectiv triazoli de genul următor :

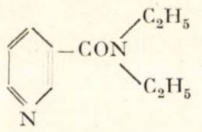


(„azoman") [4], sau triazoli derivați de la piridină [4].

R = C_2H_5

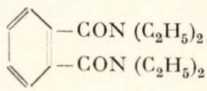


După cum se știe, efectul caracteristic, analeptic, nu se mărginește însă la aceste structuri, deoarece substanțe cu efect pronunțat analeptic sînt și dietilamida acidului nicotinic :



(„coramina")

sau bis-dietilamida acidului ftalic :

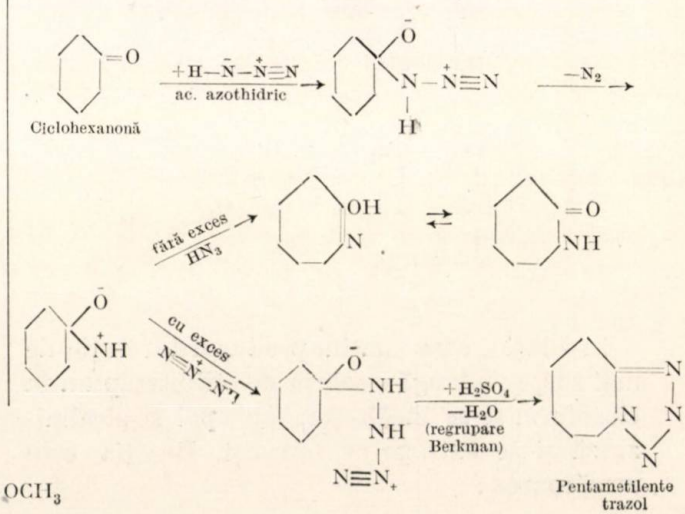


(„neospiran")

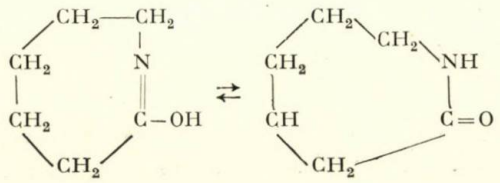
De asemenea și alte substanțe alchilamide aromatice sau heterociclice pot avea efect fiziologic analeptic.

Pentametilentetrazolul a fost preparat prima dată [7] de K. F. Schmidt în 1924, în legătură cu studiile asupra reacțiilor acidului azothidric (reacția Schmidt). De îndată ce s-a recunoscut eficacitatea sa ca medicament, s-au făcut studii numeroase și s-au luat brevete cu privire la diferite variante de fabricare (în special de firma Knoll).

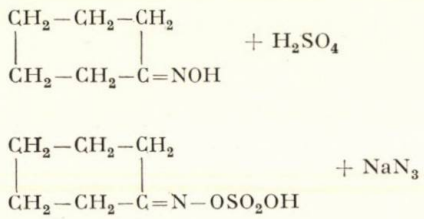
După K. F. Schmidt [7], [4] sinteza se realizează prin acțiunea acidului azothidric în mic exces asupra ciclohexanonei în soluție benzenică sau cloroformică, bine răcită și folosind acidul sulfuric concentrat, pentoxid de fosfor, sau acid clorhidric gazos drept deshidratant după schema (Preobrajenschi [2]) :



În lipsă de suficient acid azothidric sau deshidratant se formează şi ε-caprolactamă, care nu mai reacţionează cu acidul azothidric.

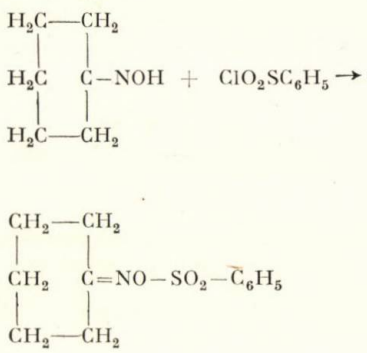


Prin folosirea sării de sodiu a acidului azothidric şi a acidului sulfuric, (sau acidul clorsulfonic), respectiv folosind oximă preformată şi sulfonată :

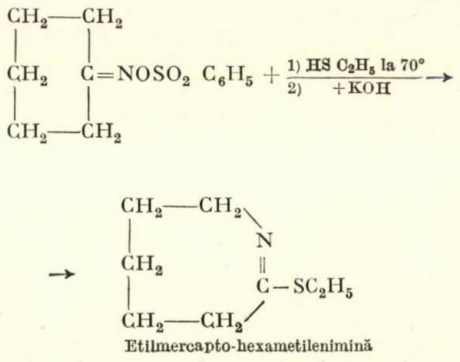


brevetele ulterioare caută şi îmbunătăţirea condiţiilor de fabricare. După BIOS (766-50) randamentul final este de 56% (raportat la ciclohexanonă). Utilizarea acidului azothidric sau a sărurilor sale constituie însă un risc serios, din cauza exploziilor violente care se pot produce.

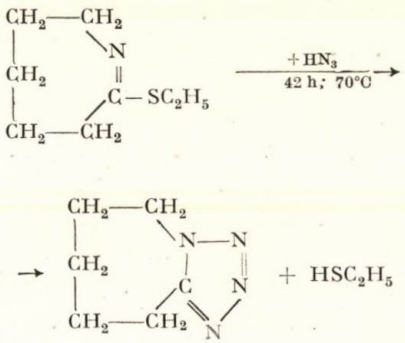
Un brevet elveţian din 1943, [10] foloseşte reacţia dintre ciclohexanonoximă şi benzen sulfoclorură, la — 15°C, în soluţie benzen-piridină :



In soluţia, care conţine produsul de reacţie de mai sus, se adaugă o soluţie de etilmercaptan în cloroform şi se încălzeşte, iar apoi se alcalinizează şi se extrage cu solvenţi. Reacţia este următoarea :

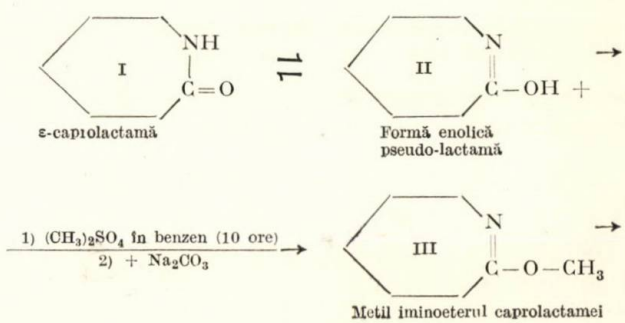


Prin acţiunea acidului azothidric (3% în cloroform) imina trece în pentametilentetrazol :

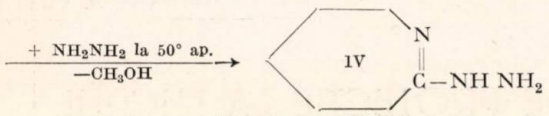


Este curios că în multe tratate de specialitate (K a u f m a n [4], B e r g e r [3], K l o s a [5], J e n k i n s, P r e o b r a j e n s c h i [2]) nu se aminteşte o altă reacţie, care fără a întrebuinţa acidul azothidric, reactiv atît de periculos fiind explosiv şi toxic, conduce la o sinteză elegantă a produsului căutat — realizabilă şi la noi în ţară din materii prime şi intermediare existente.

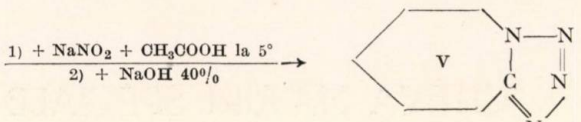
În 1930, Stollé folosind o metodă mai veche studiată de Pinner între 1894—1897 [2], cu privire la reacţiile imino-eterilor, a preparat pentametilen 1,5-tetrazol, după schema următoare :



p.f.58°/13 mm

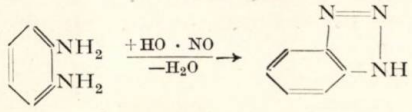


Hidrazina caprolactamei

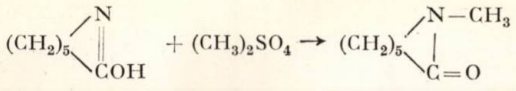


Pentametilen 1,5-tetrazol.

După cum se vede, caprolactama (I, II) eterificată cu dimetilsulfat [13] dă un iminoeter (III) care reacționează ușor cu hidratul de hidrazină și dă hidrazidina caprolactamei (IV) (eliminînd totodată metanol). Cu nitrit de sodiu, în mediu acetic, se obține o ciclizare directă, care conduce la pentametilentetrazol (V). Reacția este cu totul analoagă reacției dintre *o*-fenilendiamina și acid azotos care conduce prin ciclizare la benzotriazol [14] [15]:

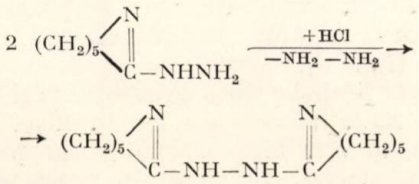


Menționăm că metilarea comportă atenție pentru a nu se obține în reacție secundară *m*-metilcaprolactamă, ceea ce ar reduce randamentul în mod simțitor.



Hidrazidina caprolactamei (IV), separată și purificată prin recristalizare din eter anhidru are punctul de topire 110°C.

Reacția de ciclizare, condusă la rece și în mediu de acid acetic 50%, decurge în bune condițiuni. În prezență de acid clorhidric, se produce o reacție secundară cu formare de hidrazină disubstituită simetric:



Produsul brut, pentametilentetrazolul colorat și cu un miros neplăcut, se supune unei purificări, prin care se obține un produs pur, cristalizat, aproape fără miros, corespunzînd întrutotul caracteristicilor analitice calitative și cantitative cerute de farmacopee [16] și cu eficacitate farmaco-dinamică corespunzătoare.

Metoda de sinteză pusă la punct la Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, de colectivul A. Bărdeanu, Z. Teodorescu, J. Marcus, este întrucîtva modificată față de procedeul Stollé și conduce în numai două faze la produsul final brut.

În acest fel se realizează, în condiții avantajoase, un produs medicamentos căutat, din materii prime și intermediare care actualmente se produc în țara noastră.

Bibliografie

[1] ** *: Organic Reactions, vol. III (Reacția Schmidt).
[2] Preobrajenschi Genkin: Himia organiceschih Lecarsternih vescestv Moscova, Izd. Him. Lit. 1953
[3] *Burger*: Medicinal Chemistry (New-York Interscience 1951)
[4] *Kaufmann*: Arzneimittel Synthese, Berlin, Springer, 1953
[5] *Klosa*: Entwicklung u. Chem. der Heilmittel. Berlin, Verl. Technik 1953
[6] *Budezinschi Z. Protiva*: Synteticka leciva, Praha. Nak. Cehosl. Akad. 1954
[7] ***: Merk Index (Merk & Co, Rahway), 1952
[8] *Schmidt K. F.*: Brev. 1924, 57, 704
[9] ***: Brev. German. 427. 585; 439 041; 455 585; Brev. Americ. 1.564.631, 1926 1.599.493, 1926; C.A. 1936, 1950; 538.981; 574.943; 540.409; 545.850; 543.025; 576.327; BIOS 766.50.
N. B. Chapman, Mc. Combie and Saunders: J. Chem. Soc. 1945: 1929 și Brev. Brit. 250897, 157418.
[10] *Schmidt*: Brev. Germ. 606.615; Brev. Amer. 2.029. 799 (C.A. 1936, 1950)
[11] *** Schweiz. Patent. 226.789, 1943
[12] *Stollé*: Bers. 1930, 63. 1932
[13] *Pinner*: Bers. 1894, 990; 1897, 1881; Amer. B. (297) 1897, 229; (298) 1897. 7. 50
[14] *Benson & Cairus*: J.A.C.S. 1948, 2115
[15] ***: Organic Synthesis, vol 20, 16
[16] *Moulin*: Helv. Chim. Acta. 1950, 35, 167
[17] *Winterfeld, Bodendorf, Krafft*: Nachtrag zum D.A.B. 6; Pharm. Industrie, 1955, nr. 6, 221.

CITEVA MĂSURI SPECIALE DE PROTECȚIE LA LUCRUL CU SUBSTANȚE RADIOACTIVE

Ing. I. CAMIL

ÎNTR-UN articol precedent, s-au descris unele măsuri de protecție împotriva radiațiilor ionizante; măsurile se refereau în special la construcția, instalațiile și amenajările laboratoarelor.

Mai departe sînt trecute în revistă măsurile ce se iau în timpul lucrului cu izotopi radioactivi, precum și măsurile igenico-sanitare sau legislative care contribuie la asigurarea unor condiții de lucru lipsite de pericol.

Manipularea preparatelor radioactive

Înainte de a se începe orice operație cu izotopi radioactivi, operatorul respectiv este obligat să facă o experiență-exercițiu fără preparatul radioactiv.

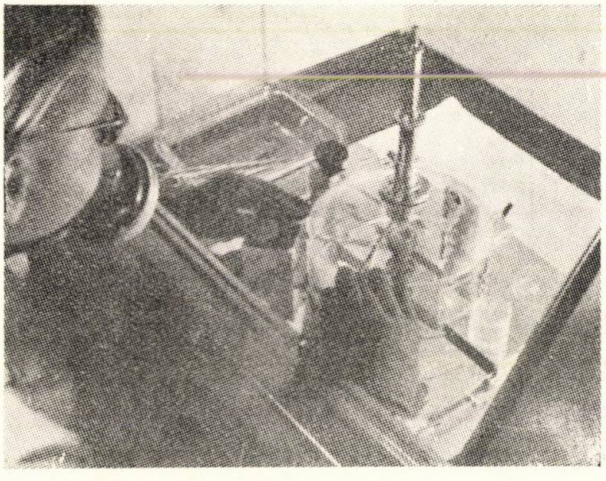


Fig. 1 Cutie pentru lucru cu substanțe radioactive.

În general, operațiile cu preparate radioactive se efectuează în nișe sub continuă ventilație. Uneori se pot folosi cutii cu pereții de plumb și partea superioară de sticlă, cum este cazul celei din fig. 1.

Prin peretele anterior pătrund manșete de cauciuc fixate de perete. Operatorul, purtînd mănuși de cauciuc și mască de praf, introduce mîinile prin manșete, manipulînd de la distanță — cu ajutorul cleștilor speciali — pulberea radioactivă care se află sub clopotul din materie plastică din interiorul cutiei. Pe masa de lucru se află întinsă o hîrtie de filtru pentru strîngerea eventualelor impurități și evacuarea lor. Totul se găsește în legătură cu instalația de ventilație prin aspirație.

Întrucît în cazul de mai sus se lucrează cu substanță radioactivă sub formă de pulbere, ventilația se pune în funcțiune după terminarea lucrului; în caz contrar s-ar putea produce infestări, prin aspirarea unor cantități mari de pulbere în sistemul de ventilație.

Pentru soluții emițătoare de raze β cu slabă activitate, se pot folosi cutii din sticlă (fig. 2). Placa de sticlă *4* oferă o protecție suficientă.

Soluția a fost transferată în prealabil — prin manipulare la distanță — din recipientul de

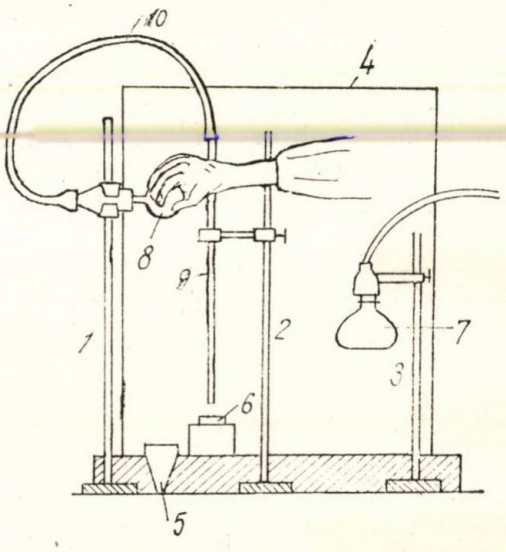


Fig. 2 Manipularea soluțiilor emițătoare de raze β

sticlă *5* pe o placă metalică *6*, unde se evaporă cu ajutorul unei lămpi infraroșii [7].

Transferul de la distanță a soluțiilor radioactive dintr-un vas într-altul se poate realiza cu ajutorul aerului comprimat și al vacuumului (fig. 3).

În cazul probelor cu o activitate mai mare de 10μ *Cu* manipularea are loc în nișe.

Nișele de ventilație trebuie să fie prevăzute cu pereți netezi, suficient de groși pentru a absorbi radiațiile, rezistenți la coroziune, și care pot fi ușor curățați. Se preferă aluminiul sau oțelul inoxidabil în acest scop. Pereții sînt uneori demontabili, pentru a se ușura curățirea lor. Partea inferioară se confecționează din oțel inoxidabil și este înclinată către un jgheab deversor. Colțurile și muchiile interioare se rotunjesc pentru a nu prezenta posibilități de

acumulare a prafului. Iluminatul nișei se face din exterior, printr-o lampă așezată în dreptul geamului, prevăzut special în acest scop. În partea anterioară sau în părțile laterale, nișele sînt

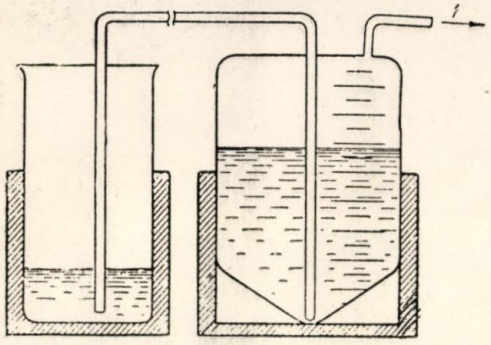


Fig. 3 Transferul de la distanță a soluțiilor radioactive

prevăzute cu uși mici, pentru intervenții în interior. Toate ușile nișei trebuie să fie închise în timpul lucrului, cu excepția aceleia prin care pătrunde mîna operatorului.

Nișele sînt alimentate în interior cu apă, gaz, curent electric, vid, aer comprimat, etc. Robinetele și butoanele respective sînt plasate în exterior, de unde pot fi acționate (fig. 4). De asemenea, nișele pot fi spălate în interior cu ajutorul unui dispozitiv care dirijează apa pentru spălare de sus în jos.

Conductele de scurgere a apelor impurificate din nișă sînt acționate de pedale speciale.

Fiecare nișă are instalație individuală de ventilație ; aerul ventilat, înainte de a se elimina în atmosferă, este trecut printr-un filtru spre a fi purificat.

Manipularea la distanță a substanțelor radioactive poată fi făcută cu ajutorul unor dispozitive extrem de simple (de exemplu cleștii utilizați pentru a prinde o eprubetă sau un vas conținînd un lichid emițător de raze β de ordinul milicurie) sau foarte complicate (cum sînt perechile de mîini mecanice, adevărați roboți telecomandați, care sînt deserviți de 24 electromotoare mici, pot executa mișcări de închidere și deschidere a ușilor, de ridicare și coborîre a unor manete etc și servesc la manipularea surselor emițătoare de radiații de ordinul multicurie).

De obicei cleștii sînt confecționați din oțel inoxidabil și au o lungime ce nu depășește 50—60 cm. Ghiarele au forme diferite, sînt acoperite cu garnituri de cauciuc (pentru ca vasul să nu alunece) și pot fi interșanjabile. Acționarea ghiarelor se face cu ajutorul unui mîner aflat la extremitatea opusă. În laboratoare se găsesc seturi complete de clești, de diferite forme și dimensiuni (fig. 5).

Uneori se folosesc adevărate brațe mecanice, care au posibilitatea să execute diferite mișcări, inclusiv închiderea și deschiderea de la distanță a cleștilor.

Pipetele cu piston servesc la transvazarea de la distanță a soluțiilor emițătoare de radiații

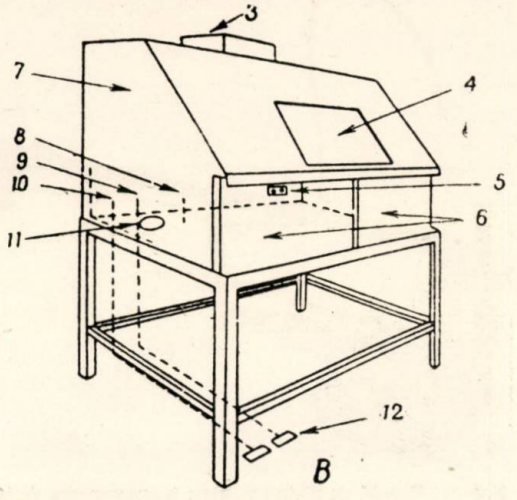


Fig. 4 Nișă pentru substanțe radioactive.
3—conducta de aspirație ; *4*—vizor din sticlă de plumb ; *5*—bornele electrice ; *6*—uși glisante de plumb ; *7*—perete de plumb ; *8*—conductă de alimentare cu gaz ; *9*—alimentare cu apă caldă ; *10*—alimentare cu apă rece ; 11—jgheab deversor ; *12*—pedale.

penetrante, operatorul fiind plasat în spatele unui ecran protector (fig. 6).

În laboratoarele de radiochimie au fost puse la punct diverse dispozitive pentru operații ca :

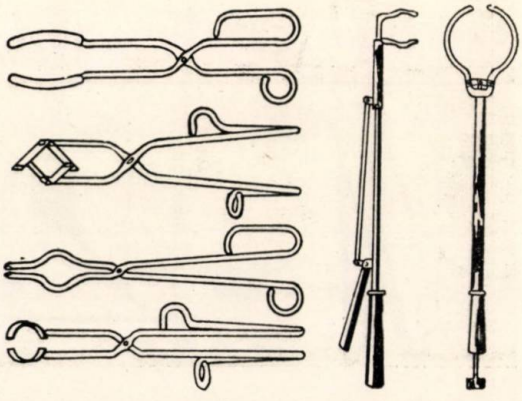


Fig. 5 Diferite tipuri de clești pentru manipularea la distanță a preparatelor radioactive.

filtrare, precipitare, titrare a lichidelor radioactive.

În fig. 7 este arătată o instalație de extracție în contracurent, montată în interiorul unei celule „fierbinți" ; lichidele radioactive sînt transvazate cu ajutorul aerului comprimat sau al vidului. Comanda sistemului de aer comprimat - vid se face de la distanță, din exteriorul celulei (fig. 8).

Interiorul celulei „fierbinți" este arătat schematic în fig. 9. În peretele de oțel intră conductele de apă, aer comprimat și vid. Cele două uși conduc în celulă ; ușa *1*

serveşte pentru eventuala intrare a personalului de laborator, numai atunci cînd este strict necesar şi pentru scurt timp, luîndu-se precauţii

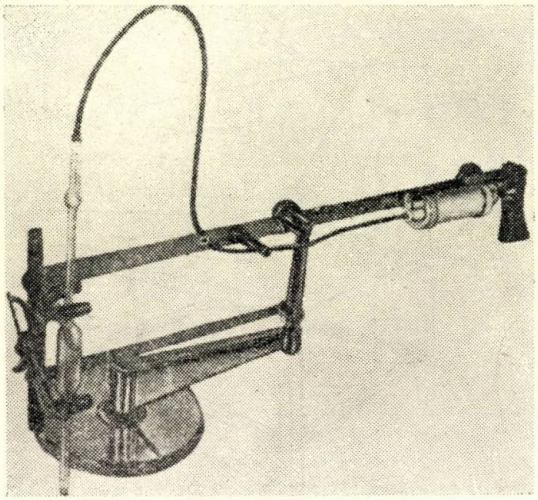


Fig. 6 Pipetă cu piston pentru transvazarea de la distanţă a soluţiilor radioactive.

speciale, sau pentru introducerea utilajelor. Uşa *2* este în legătură cu un transportor mecanic comandat de la distanţă de la panoul de control. Transportorul deserveşte mai multe celule de acelaşi fel, transportînd reactivi, vase şi

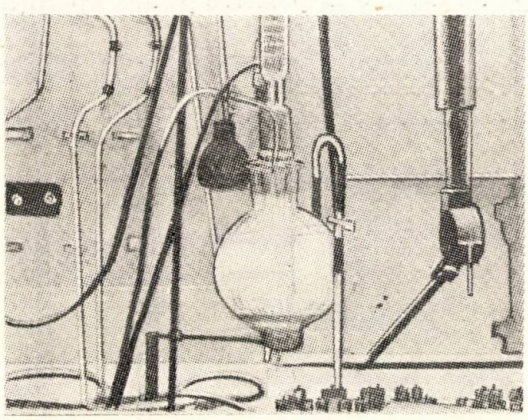


Fig. 7 Instalaţie de extracţie în contracurent, acţionată de la distanţă cu ajutorul aerului comprimat şi vidului

instrumente din camerele de preparare în celule. Lîngă uşa *1*, sub blindaj, se află un dozimetru *19*, indicaţiile fiind înregistrate pe panoul de control aflat în afara celulei, în spaţiul de lucru.

Pardoseala celulei este uşor înclinată, astfel că dacă vreun lichid curge în mod accidental pe jos, este colectat către sifonul *6*, iar de aci se scurge la canal *5*. Canalul, aflat într-un colţ al celulei, este legat de instalaţia specială pentru purificarea apelor reziduale.

Conductele de refulare *3* şi aspiraţie *4* a instalaţiei de ventilaţie se află plasate pe pereţii laterali şi sînt în legătură cu dispozitive speciale de filtrare.

Pentru siguranţă, există şi o instalaţie de

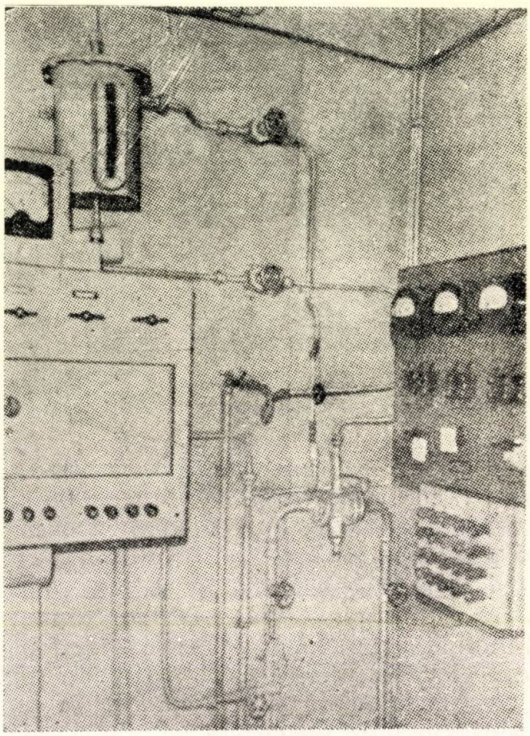


Fig. 8 Comandă de la distanţă a aerului comprimat şi vidului precum şi tabloul comenzilor electrice aflate în exteriorul unei celule „fierbinţi".

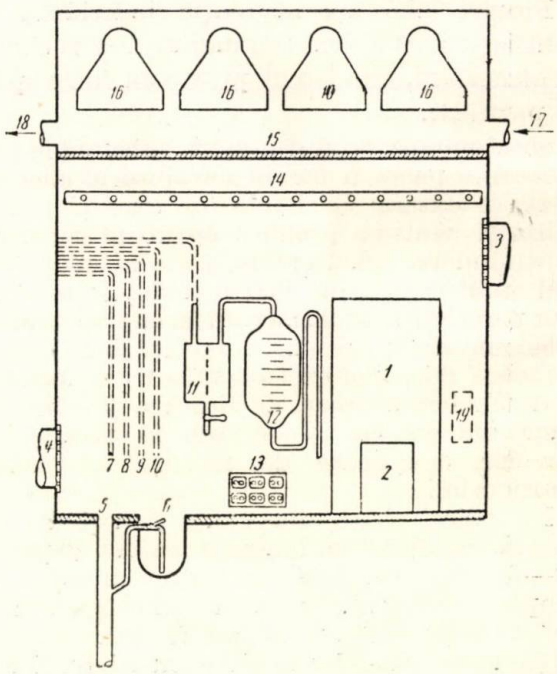


Fig. 9 Interiorul unei celule „fierbinţi"

1—uşă de acces pentru personal; *2*—uşă mică de legătură cu transportorul; *3, 4*— conducte de ventilaţie (cu filtre); *5*—canal; *6*—sifon de pardoseală; *7*—apă rece; *8*—apă caldă; *9*—duş portabil; *10*—aer comprimat-vid; *11*—vas pentru soluţii alcaline; *12*—vas de măsură; *13*—conductorii electrici *14*—duş perimetric; *15*—sticlă; *16*—lămpi de iluminat; *17, 18*—conducte de ventilaţie pentru răcirea lămpilor; *19*—dozimetrii.

ventilaţie *17,18* conectată cu instalaţia de iluminat şi folosită special pentru răcirea lămpilor de iluminat *16*. Lumina nu poate fi

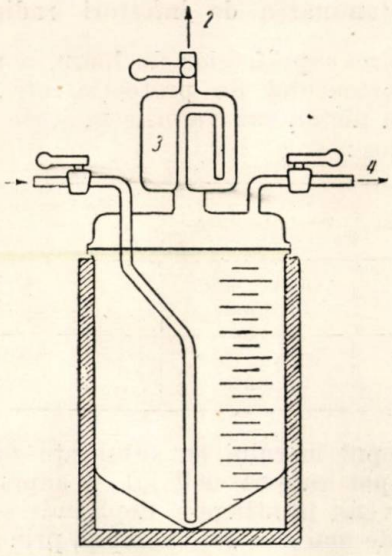


Fig. 10 Vas pentru dizolvări

1 — intrarea şi ieşirea soluţiilor; *2* — conductă de ventilaţie; *3* — dispozitiv de reţinere a picăturilor; *4* — conductă de aer comprimat — vid.

stinsă dacă instalaţia aceasta de ventilaţie funcţionează.

În celulă sînt şi conducte pentru apă rece *7*, apă caldă *8*, aer comprimat şi vid *10*, etc.

Instalaţia de aer comprimat şi vid, comandată de la panoul de control, este legată de instalaţia generală a clădirii. În afară de aceasta, fiecare celulă are o pompă de rezervă, în caz de defectare a instalaţiei centrale.

În celulă se execută dizolvarea şi precipitarea substanţelor, folosind vase gradate din sticlă specială, prevăzute cu dispozitive pentru reţinerea vaporilor şi picăturilor (fig. 10.)

Pentru celelalte operaţii (agitări, extracţii, etc) se foloseşte în cea mai mare măsură aerul comprimat. Incălzirea lichidelor se realizează cu ajutorul plitelor electrice sau cu încălzitoare introduse direct în lichid.

După fiecare operaţie, celulele se decontaminează folosind în acest scop duşurile *9* şi *14* (fig. 9). Se mai folosesc şi perii rotative, acţionate hidraulic şi manipulate de la distanţă; acestea curăţă bine pereţii şi pardoseala celulei.

Echipamentul de protecţie

La orice fel de operaţie cu preparate radioactive, personalul trebuie să poarte un echipament special de protecţie (halate, bluze, mănuşi, mîneci, ochelari, măşti respiratoare, etc).

Lucrările cu cantităţi mici de substanţe radioactive se pot executa purtînd bluze, halate sau combinezoane confecţionate dintr-o ţesătură de bumbac alb cu suprafaţă foarte netedă (pînză moleskin satin, etc.) Pe de altă parte, îmbrăcămintea trebuie să fie foarte simplu confecţionată, pentru a putea fi uşor curăţată. Se preferă halate chirurgicale, fără buzunare, încheiate la spate. Mîinile şi braţele se protejează cu ajutorul mănuşilor subţiri de cauciuc sau mase plastice (clorură de polivinil) şi al mînecilor din mase plastice.

Pentru cantităţi mai apreciabile de substanţe radioactive, în Uniunea Sovietică se folosesc şorţuri din mase plastice care sînt îmbrăcate peste echipamentul obişnuit din bumbac.

În fig. 11 se pot vedea astfel de echipamente, care asigură protecţia întregii suprafeţe a corpului, atît împotriva radiaţiilor periculoase, cît şi împotriva alcalilor şi acizilor folosiţi la spălarea echipamentului.

În cazul lucrărilor de reparaţii sau dacă aerul încăperii a fost contaminat — dintr-o cauză oarecare — cu substanţe radioactive, se utilizează un echipament special din masă plastică, izolînd complet pe operator de spaţiul

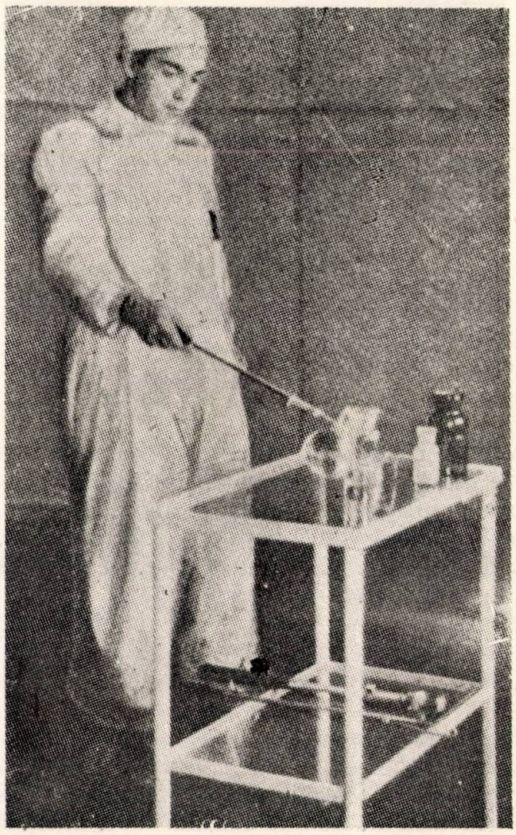


Fig. 11 Echipament de protecţie

de lucru; alimentarea cu aer se face din exterior (fig. 12).

Echipamentul acesta este format din trei părţi principale:

— un coif din sticlă organică, acoperind complet capul operatorului;

— combinezonul confecţionat din materiale plastice;

— alimentarea cu aer, de obicei un ventilator portativ sau fix.

Lucrătorul este complet izolat de atmosfera înconjurătoare impurificată cu substanțe ra-

F.g. 12 Echipament de protecție din masă plastică alimentat cu aer din exterior

dioactive și respiră aer curat, vizibilitatea este foarte bună în orice direcție, iar fața este ferită de orice iritație, care în mod obișnuit este provocată de măștile obișnuite din cauciuc. În același timp, aerul curat pătrunde sub combinezon, asigurînd o termoreglare normală. Echipamentul se spală ușor de impuritățile radioactive care l-ar contamina.

Admisia aerului se face în cantitate de aproximativ 150—200 l aer pe minut. Această cantitate este suficientă să mențină o suprapresiune de 25—30 mm col. apă, în interiorul echipamentului, prevenind astfel orice posibilitate de pătrundere a aerului contaminat cu substanțe radioactive. S-a demonstrat pe bază de cercetări fiziologice că în interiorul acestui tip de echipament se obține un microclimat satisfăcător, astfel că lucrătorul poate rămîne mult timp în aerul contaminat, fără prejudicii asupra sănătății.

În unele cazuri, pentru lucru de scurtă durată, se folosesc măști respiratoare prevăzute cu cartușe ce permit reținerea particulelor radioactive, aflate sub formă de aerosoli, cu un grad de dispersie foarte ridicat.

Ochelarii de protecție împotriva radiațiilor γ au lentilele confecționate din sticle cu conținut de fosfat de wolfram ($d = 19{,}1$ g/cm^3).

Decontaminarea de infestări radioactive

Infestarea suprafețelor de lucru, a utilajelor, a echipamentului de protecție, etc, nu vor depăși în niciun caz valorile indicate în tabela de mai jos:

Contaminare	Tipul laboratorului	Nivel maxim admisibil de contaminare superficială ($\mu Cu/cm^2$)
α	călduț, cald fierbinte	10^{-5} 10^{-4}
β	călduț, cald fierbinte	10^{-4} 10^{-3}

În timpul lucrului cu substanțe radioactive acestea pot infesta utilajul și suprafețele cu care au venit în atingere, depășindu-se cu mult valorile de mai sus. De exemplu, prin spargerea unui aparat, prin împrăștierea unor picături mici de lichid în timpul fierberii soluțiilor, prin depunerea prafului radioactiv, etc se infestează suprafețele de lucru, ustensilele, echipamentul de protecție etc, ceea ce constituie un pericol pentru sănătatea personalului de laborator și denaturează măsurătorile radioactive efectuate.

Metodele de decontaminare urmăresc eliminarea completă a surselor de infestare (impurificare) și nu numai o dispersiune sau absorbție pe suprafața contaminată.

La alegerea metodei de curățire a infestărilor radioactive, trebuie să se țină seama de condițiile de infestare, de natura suprafeței infestate și de proprietățile substanței folosite pentru decontaminare.

De aceea, dacă un lichid radioactiv a infestat o suprafață, este preferabil, ca imediat suprafața respectivă să fie decontaminată. În primul rînd se împiedică răspîndirea lichidului așezînd o hîrtie de filtru la marginea suprafeței lichidului; cu ajutorul pipetelor speciale sau cu ajutorul hîrtiei de filtru lichidul se îndepărtează (operațiile se execută purtînd echipamentul de protecție prescris); în același timp se tratează porțiunea infestată de 2—3 ori cu substanțe de curățire; aceste substanțe se lasă cca 3 minute de fiecare dată pe suprafața infestată și apoi se îndepărtează la fel ca lichidul radioactiv; la urmă se spală locul contaminat cu o perie îmbibată în soluție de curățire și apoi se clătește cu apă curată.

Suprafețele metalice pot fi decontaminate în general prin spălare cu o soluție de detergent în apă caldă.

Dacă procedeul nu dă rezultate, se folosesc acizi diluați, fluorură de amoniu, uneori soluții normale de acid azotic.

Obiectele din oțel inoxidabil se introduc într-un vas cu o soluție 10% de acid citric, unde sînt lăsate timp de o oră; apoi obiectele se clătesc într-un vas cu apă curată și se introduc într-o

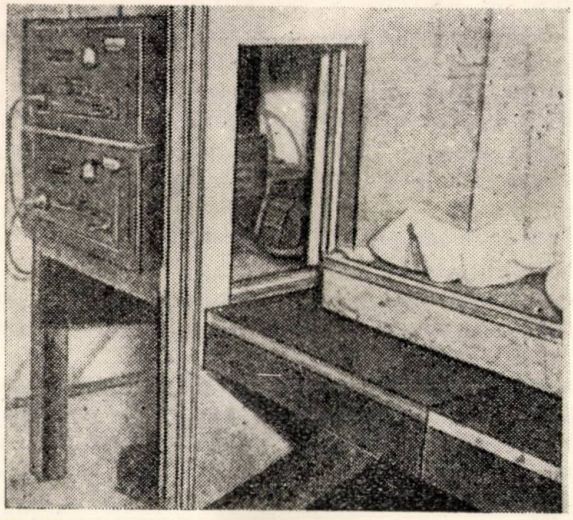


Fig. 13 Instalație pentru măsurarea activității îmbrăcămintii de protecție

cuvă cu HNO_3, timp de 2 ore, după care sînt din nou clătite cu apă și lăsate să se usuce.

Vasele din sticlă și porțelan se curăță așezîndule timp de o oră într-o cuvă mare conținînd soluție de HCl 3% și acid citric 10%; după aceasta se introduc într-un vas cu apă pentru a le clăti. Apoi se introduc într-un amestec oxidant ($Cr_2O_7K_2$ în H_2SO_4 conc) timp de 15 minute, după care se clătesc cu apă.

Vasele de mică valoare, care au fost folosite direct la lucrul cu izotopi radioactivi, sînt distruse și strînse într-o ladă confecționată din plumb de 38 mm grosime (uneori mai mult); aci se adună și hîrtiile de filtru care au fost utilizate la lucru, cioburile de vase sparte etc.

Masele plastice și linoleumul — precum și suprafețele vopsite, se curăță cu ajutorul citratului de amoniu, acizilor diluați, solvenților organici, etc.

Suprafețele poroase (lemnul, betonul etc.) se curăță greu, întrucît absorb ușor soluțiile. Se spală de mai multe ori cu HCl și acid citric sau cu o soluție de detergent în apă caldă. În unele cazuri de infestare mai puternică suprafețele poroase trebuie înlocuite total.

Masele plastice, linoleumul, ca și suprafețele vopsite se pot curăța cu solvenți organici (CCl_4) sau cu acizi diluați.

Echipamentul de protecție se decontaminează într-o încăpere special destinată, după ce i s-a măsurat activitatea, cu ajutorul unui contor Geiger-Müller (fig 13).

Pentru decontaminare, echipamentul se clătește alternativ de cîteva ori cu apă fierbinte, cu soluție de detergent și cu o soluție de acid citric. În medie, o spălare completă de acest fel durează cca 1 oră, după care hainele de lucru sînt păstrate în vestiare separate.

Mănușile se spală înainte de a le scoate din mîini și apoi se spală mîinile. După aceasta se controlează radioactivitatea mîinilor și picioarelor (fig. 14).

Dacă se constată că pielea este radioactivă, de multe ori este suficientă spălarea cu apă caldă și săpun, periind ușor și metodic cu ajutorul unei perii moi toată suprafața mîinii.

În special trebuie bine curățate degetele, palma, unghiile, frecînd atent și ușor, pentru a nu irita pielea și a permite astfel pătunderea substanței radioactive sub piele. După spălare cu soluția de săpun, mîinile se clătesc de cîteva ori cu apă caldă curată.

După cinci minute de spălare și clătire se măsoară din nou radioactivitatea. Dacă se depășește doza admisibilă, operația de spălare este repetată. Dacă și după a doua spălare, doza radioactivității depășește limita admisibilă, se recurge la spălare cu o soluție saturată de permanganat de potasiu și apoi la clătiri cu o soluție 5% de bisulfit de sodiu; apoi se clătește de cîteva ori cu apă caldă.

În unele cazuri pentru spălarea mîinilor se folosește o soluție de citrat de sodiu 24%; de

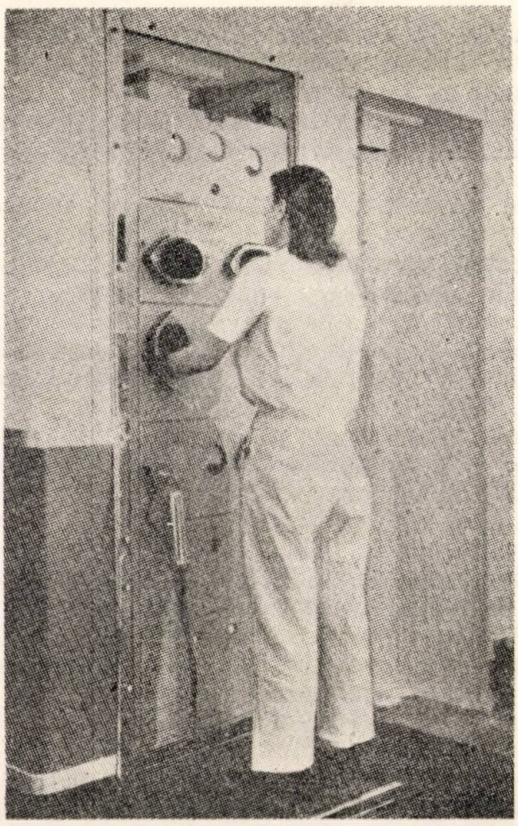


Fig. 14 Măsurarea radioactivității mîinilor și picioarelor

asemenea, se poate aplica asupra zonei contaminate o pastă de bioxid de titan, iar după două

minute se spală mîinile cu apă fierbinte şi apoi se curăţă cu apă caldă şi săpun utilizînd o perie moale.

Măsuri de control

Laboratoarele în care se lucrează cu preparate radioactive, trebuie să fie înzestrate cu aparate de control permiţînd să se verifice — de la

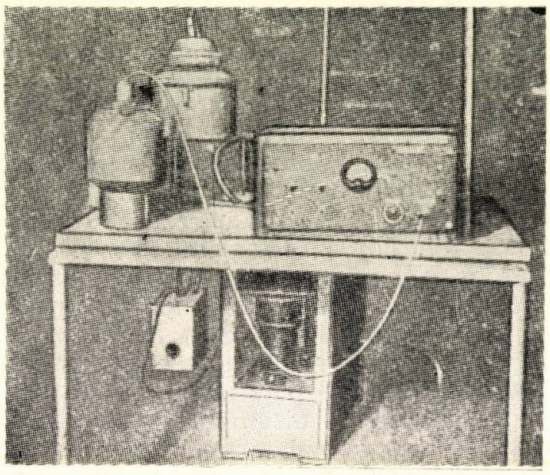


Fig. 15. Aparat pentru măsurarea radioactivităţii aerului din laborator.

punerea în funcţiune a laboratorului — calitatea dispozitivelor de protecţie. Apoi este necesar ca la intervale regulate să se măsoare gradul de infestare radioactivă, precum şi dacă măsurile de decontaminare luate sînt eficace.

Se controlează radioactivitatea pardoselii, a pereţilor, a meselor de lucru, a dulapurilor, a scaunelor, a nişelor de ventilaţie, a utilajului folosit (centrifuge, sticlărie, balanţe, cleşti, pensete etc), a apelor de spălare, a echipamentului de protecţie (halate, combinezoane, mănuşi, etc) precum şi a aerului din laborator (fig. 15).

Aparatele folosite pentru controlul cerut sînt fixe sau portative, unele dintre ele servesc pentru măsurarea efectivă a intensităţii radiaţiei şi sînt etalonate în roentgen pe unitatea de timp, altele indică doza totală de iradiere în roentgen, absorbită într-un anumit interval de timp (integratoare de doză).

Printre tipurile de aparate de măsură a intensităţii radiaţiei se enumără : camerele de ionizare, contoarele Geiger - Müller, contoarele proporţionale, contoarele cu scintilaţie etc.

— Camerele de ionizare, folosesc pentru măsurarea radiaţiilor β, γ, protoni, neutroni, permiţînd să se detecteze, de exemplu, activitatea suprafeţelor contaminate, acumularea substanţelor radioactive în canalele de ventilaţie sau de evacuare, prezenţa preparatelor radioactive „uitate" în mesele de lucru, dulapuri, etc şi ridicînd în mod inutil „fondul" de radioactivitate a laboratorului.

Măsurarea se face cu ajutorul unui curent slab de ionizare (10^{-2}A), proporţional cu puterea de ionizare a radiaţiilor.

— Contoarele Geiger - Müller sînt foarte sensibile şi măsoară infestări radioactive mici, înregistrînd numărul de impulsuri dintr-un volum gazos într-un anumit timp. Uneori contoarele Geiger-Müller sînt cuplate cu dispozitive de alarmă şi montate în apropierea uşilor de acces în laboratoare, pentru a semnala trecerea oricărei persoane contaminate.

— Contoarele proporţionale se folosesc în special pentru a măsura contaminarea cu particulele α a mîinilor, picioarelor, îmbrăcămintii şi suprafeţelor de lucru.

— Contoarele cu scintilaţie măsoară intensitatea radiaţiilor prin fluorescenţa provocată asupra unor anumite cristale (anorganice : ioduri alcaline activate cu taliu, etc ; organice : antracen, stilben etc), de către radiaţiile α, β şi γ.

Acest tip de contoare se utilizează şi în scopuri medicale, de exemplu pentru analiza probelor de urină în vederea detectării radiaţiilor α.

În fig. 16 se poate vedea un contor cu scintilaţie folosit în chirurgie pentru măsurarea eventualelor radiaţii β şi γ dintr-o rană care ar putea fi contaminată. Mărimea contorului nu depăşeşte pe cea a unei siringi hipodermice obişnuite.

Măsurarea individuală, cu ajutorul filmelor fotografice sau a integratoarelor de doză, a iradiaţiei externe asupra lucrătorilor, permite pe de o parte să se controleze condiţiile de securitate şi de igienă a personalului, iar pe de altă parte atrage direct atenţia lucrătorilor asupra pericolelor şi măsurilor de precauţie pe care trebuie să le ia.

Filmele pentru control individual sînt asemănătoare celor folosite în radiografia dentară. Filmele sînt învelite cu hîrtie neagră şi sînt

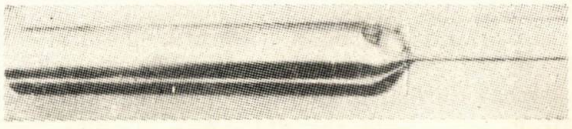


Fig. 16. Contor cu scintilaţie folosit în chirurgie

introduse într-un toc care se poate ţine în buzunarul vestei, se poate prinde de combinezon sau halat, sau se poartă ca o brăţară sau inel.

Radiaţia provoacă ionizarea sărurilor de argint care se găsesc în emulsia ce ocupă pelicula. In funcţie de doza radiaţiei, după developare filmul apare mai mult sau mai puţin înegrit. Gradul de înegrire se compară

la un fotometru, cu pelicule identice care au fost supuse unor doze cunoscute de radiație.

Aceste filme pot fi utilizate pentru măsurarea radiației X sau γ. Dacă se acoperă jumătate din suprafața filmului, pe ambele părți, cu un ecran de plumb de 1 mm grosime, se pot

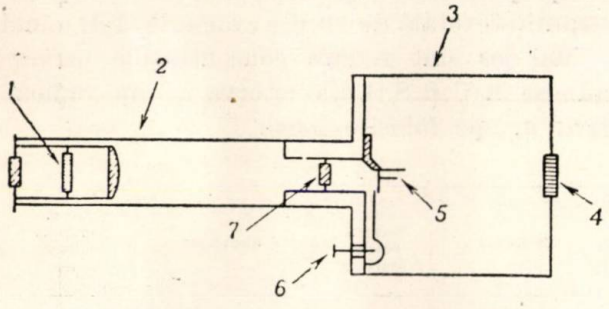


Fig. 17 Schema electroscopului cu fir de cuarț
1—scală; *2*—sistemul optic; *3*—camera de ionizare; *4*—ocular; *5*—fir de cuarț; *6*—dispozitiv de încărcare; *7*—obiectiv.

înregistra în mod simultan și distinct razele X și razele γ.

Pentru măsurarea neutronilor lenți se folosesc filme acoperite cu o peliculă subțire de cadmiu; în acest caz neutronii lenți sînt absorbiți și radiația γ impresionează filmul. Dacă se folosește o emulsie fotografică cu litiu sau bor, aceste elemente captează neutronii și emit particule α a căror traiectorii sînt înregistrate pe peliculă și apoi sînt numărate la microscop.

Integratoarele de doză, format de buzunar, sînt aparate utile înlocuind filmele, mai ales dacă este vorba să se măsoare dozele de raze X sau γ primite într-o zi sau în cîteva ore.

Un integrator de doză de model obișnuit constă dintr-o cameră de ionizare bine izolată; lucrătorul poartă aparatul încărcat în prealabil, un anumit interval de timp. Descărcarea instrumentului este proporțională cu radiația primită și se măsoară cu ajutorul unui electrometru. Acest tip de integrator poate servi și la măsurarea neutronilor bruți, dacă în interior este umplut cu fluorură de bor în stare gazoasă.

Alt aparat, în forma unui stilou, conține un electroscop cu fir de cuarț (fig. 17).

Aparatul este în prealabil încărcat la o baterie de elemente galvanice și apoi este purtat în buzunar un anumit timp. Citirile se fac ținînd instrumentul în fața unei lumini și observînd prin ocular, poziția firului de cuarț pe scala gradată direct în miliroentgen (fig. 18).

Există instrumente de buzunar alimentate cu pile, care emit un semnal acustic, dacă se atinge doza maximă admisibilă. Aceste aparate sînt utile în cazul în care intensitatea radiației nu este cunoscută sau poate varia în limite considerabile; de asemenea, ele permit lucrătorului să-și concentreze toată atenția asupra operațiilor pe care le efectuează.

Fiecare laborant care poate fi supus radiațiilor în timpul lucrului, trebuie să poarte cel puțin o cameră de ionizare de buzunar și un film. Filmul constituie un mijloc de control simplu, economic și precis și poate fi utilizat ca un document în cazuri de accidente. Camera de ioni-

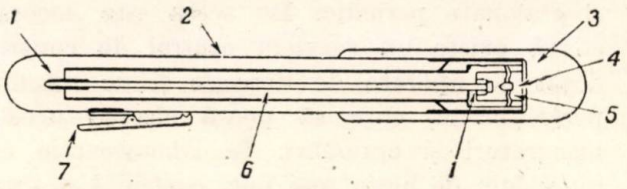


Fig. 18 Integrator de doză de buzunar

zare de buzunar însă permite determinarea imediată a dozei, pe cînd filmul indică doza absorbită abia după ce a fost developat.

Totuși camera de ionizare prezintă inconvenientul că se poate descărca și accidental (de exemplu umiditatea ridicată, șocuri, etc); de aceea, unele citiri pot fi eronate, mai ales atunci cînd aparatul indică valori mari. Pentru înlăturarea acestui neajuns, se poartă concomitent două camere de ionizare și se consideră ca valoare mai exactă indicația cea mai mică a ambelor camere.

În fig. 19 se pot vedea două camere de ionizare introduse în buzunarul superior și patru filme de control, purtate la cravată, la reverul hainei, la deget și ca brățară.

Indicațiile camerelor de ionizare se citesc de obicei la sfîrșitul zilei de lucru, iar peliculele

Fig. 19 Folosirea filmelor și integratoarelor de doză

fotografice se developează săptămînal. Dacă indicațiile camerelor au valori ridicate, filmele se developează imediat.

Aparatele de măsură trebuie ferite de orice infestări cu substanțe radioactive. Spre a ușura curățirea lor, suprafața exterioară este bine lustruită sau dată cu un lac special. Se păstrează în cutii ermetic închise.

Aparatele descrise mai sus trebuie verificate și etalonate periodic. De aceea este necesar ca să existe un serviciu central de control dotat cu aparate de detecție și de măsură perfecționate, care să poată efectua aceste măsurători și etalonări. În laboratoarele cu un volum de lucru mai mic, controlul se execută de către inginerul pentru tehnica securității.

Evacuarea deșeurilor și reziduurilor radioactive

Pînă în prezent nu există încă o metodă bine definită în ceea ce privește evacuarea deșeurilor și reziduurilor radioactive din instalații.

În unele țări există o administrație centrală care se ocupă în mod special cu tratarea și neutralizarea deșeurilor radioactive pentru ca să nu amenințe securitatea populației, faunei și florei înconjurătoare. Acest sistem de organizare a evacuării deșeurilor este recomandabil în special acolo unde există laboratoare „fierbinți". Instalațiile și laboratoarele care lucrează în intervalul multicurie necesită amenajări complexe pentru evacuarea și neutralizarea deșeurilor radioactive.

În laboratoarele „calde" sau „călduțe", apele de spălare și rezidurile active pot fi strînse uneori în rezervoare blindate, unde izotopii cu perioadă scurtă se dezintegrează.

Pentru izotopii β-activi cu perioadă mai lungă (de exemplu ^{90}Sr), care tind să se acumuleze electiv în anumite organe, ca și pentru izotopii γ-activi cu perioadă lungă, soluțiile pot fi deversate la canal după ce au fost alcalinizate și diluate. Diluarea se poate face cu apă multă pînă la diluția la care acumularea în organisme vii nu mai prezintă pericol. De exemplu cantitatea de apă folosită la diluția soluțiilor de iod radioactiv va asigura o concentrație de maximum 0,5 μ *Cu* ^{131}J la litru de lichid; pentru fosfor radioactiv, concentrația nu trebuie să depășească 0,1 $\mu Cu/l$.

Diluarea cu apă trebuie însă completată printr-o diluare a izotopului radioactiv cu un izotop stabil al aceluiași element, sub aceeași formă chimică, (1 g iodură de potasiu, în cazul fiecărui milicurie de activitate a iodului radioactiv, 10 g fosfor, sub formă de fosfați, pentru 1m *Cu* de ^{32}P etc.).

Scopul operațiilor de mai sus este ca să se mențină o concentrație în rețeaua de canalizare de izotopi radioactivi sub limitele admise în apa potabilă. În general, nu trebuie depășită o cantitate totală de 50 μCu evacuată săptămînal.

Mai jos sînt redate concentrațiile maxime admise în U.R.S.S. ale cîtorva izotopi radioactivi, în ape folosite local.

Elementul	Conc. maximă admisă (curie/l)	Elementul	Conc. maximă admisă (curie/l)
^{226}Ra	5.10^{-11}	^{32}P	1.10^{-7}
^{222}Rn	1.10^{-9}	$^{137}Cs \rightarrow {}^{137}Ba$	5.10^{-7}
$^{90}Sr \rightarrow {}^{90}Y$	1.10^{-9}	$^{95}Zr \rightarrow {}^{95}Nb$	5.10^{-7}
^{131}J	5.10^{-9}	^{110}Ag	1.10^{-6}
^{89}Sr	1.10^{-8}	^{14}C	1.10^{-6}
^{45}Ca	5.10^{-8}	^{56}Mn	1.10^{-6}
$^{140}Ba \rightarrow {}^{140}La$	5.10^{-8}	^{35}S	1.10^{-5}

De cea mai mare importanță este controlul săptămînal al activității sifoanelor și conductelor de scurgere; radiația nu trebuie să depășească 10 mr în 8 ore. În cazul reparațiilor la conductele de canalizare trebuie, de asemenea, să se măsoare în prealabil activitatea porțiunii care se va lua în lucru.

În unele cazuri este preferabil ca deșeurile și reziduurile lichide să fie menținute într-o concentrație mai ridicată, cee ce ușurează manipularea, fiind vorba de un volum mai redus de lichid.

În acest scop lichidele radioactive sînt depozitate într-un rezervor blindat, apoi concentrate prin evaporare, precipitare sau schimb de ioni. După concentrare se amestecă cu ciment și se confecționează blocuri de beton care sînt evacuate la fel ca și celelalte reziduuri solide.

Reziduurile active solide care se acumulează în laboratoare, cioburile de porțelan sau sticlă contaminată, etc se strîng în containere etanșe rezistente la coroziune. Containerele se vopsesc în roșu spre a fi ușor observate. Conținutul lor se îndepărtează regulat cel puțin odată pe zi. Reziduurile pe care le conțin pot fi apoi depozitate într-un loc special unde să rămînă pînă ce activitatea va ajunge la o valoare scăzută (5μ *Cu*); apoi sînt evacuate împreună cu gunoaiele obișnuite.

Pentru deșeurile combustibile (cîrpe de șters, hîrtie de filtru etc) se prevăd containere separate; deșeurile combustibile sînt apoi concentrate prin ardere în crematorii; operația necesită un control minuțios.

Izotopii cu perioadă lungă și emițătorii α trebuie umectați bine și amestecați cu ciment formînd blocuri care se îngroapă la o adîncime de 1,50 m cel puțin. Locul de îngropare trebuie marcat vizibil și bine păzit.

Dacă este posibil, cimentului i se adaugă izotopi stabili ai elementului radioactiv, diluînd astfel componentul activ pînă la o activitate specifică mai coborîtă.

Gazele radioactive care se absorb din nișe sau care provin de la crematorii, se filtrează înainte de a fi evacuate în atmosferă.

Coșurile de evacuare se așează deasupra acoperișului clădirii, ținînd seama de direcția vînturilor dominante, astfel ca gazele să nu pătrundă din nou prin ferestrele clădirii în interior.

Bibliografie

[1] *Academia R.P.R.*: Aplicațiile pașnice ale energiei atomice. Edit. Academiei R.P.R., București, 1955.

[2] *Biroul internațional al muncii*: Protecția muncitorilor împotriva radiațiilor ionizante, Geneva 1955.

[3] *Errera J.*: Chimia-fizică nucleară. Ed. Masson et Cie. Paris 1955.

[4] *Genaud P.*: Protecția împotriva elementelor radioactive, Moscova 1954. Paris 1950.

[5] *Goertz R. C.*: Bazele manipulatorilor de la distanță. Nucleonics 1952, noiembrie pag. 36 *u.*

[6] *Gueron J.*: Instrumentele moderne ale radiochimiei. Chimie et Industrie vol. 73. nr. 4 aprilie 1955, pag. 729 și *u.*

[7] *Hathaway E. A., Finkel A. J.*: Ingrijirea medicală a rănilor contaminate cu substanțe radioactive. Referat la Conferința internațională pentru utilizarea în scopuri pașnice a energiei atomice, Geneva august 1955, P. 84.

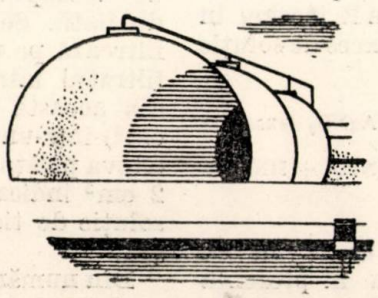
[8] *Hull H. L.*: Dispozitive de control la distanță. Nucleonics, noiembrie 1952, pag. 33 *u.*

[9] *Jakovlev G. M., Reformatsky B.*: Un laborator analitic „fierbinte". Referat la Conferința Internațională pentru utilizarea în scopuri pașnice a energiei atomice, Geneva, august 1955, P. 672.

[10] *Letavet A. A.*: Igiena muncii în condițiile de lucru cu radiațiile ionizante.
Referat la Conferința internațională pentru utilizarea în scopuri pașnice a energiei atomice. Geneva, august 1955, P. 689.

[11] *Parker H. M., Smith J. M.*: Ocrotirea sănătății într-o instalație pentru prelucrări chimice.
Referat la Conferința internațională pentru utilizarea în scopuri pașnice a energiei atomice. Geneva, august 1955, P. 248.

[12] *Spitin V. I.*: Metodele de muncă cu folosirea indicatorilor radioactivi.
Ed. Academiei U.R.S.S., Moscova 1955.



O NOUĂ METODĂ VOLUMETRICĂ PENTRU DOZAREA HIDRAZIDEI ACIDULUI IZONICOTINIC

(Remifon)

Prof. dr. P. SPACU și ing. Gr. TEODORESCU

ÎNTR-O lucrare anterioară publicată în numărul 1 al Buletinului Institutului Politehnic București, am arătat că pentru dozarea cantitativă a hidrazidei acidului izonicotinic se cunosc mai multe metode bazate pe determinări volumetrice, gravimetrice și fizico-chimice, după cum urmează:

— determinări volumetrice [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19];
— determinare gravimetrică [20];
— determinări colorimetrice [21], [22];
— determinări gazometrice [23], [24];
— determinări polarografice [25], [26];
— determinări fotoelectrice [27].

Principiile unora dintre aceste metode au fost citate în lucrarea menționată mai sus, în care întrebuințăm ca oxidant al hidrazidei acidului izonicotinic o soluție de iodat-iodură.

În cadrul unui studiu asupra dozării cantitative a hidrazidei acidului izonicotinic, ne-am propus să dozăm această substanță, folosind ca reactiv de precipitare sarea lui Reinecke (tetratiocianato-diamino cromatul de amoniu) $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]NH_4$.

Hidrazida acidului izonicotinic formează cu sarea Reinecke în mediu acid o combinațiune cristalină insolubilă, de culoare liliachie. O moleculă de hidrazidă a acidului izonicotinic se combină cu o moleculă de sare Reinecke, formînd combinația complexă: $[C_5H_4NCONH\text{-}NH_3][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$.

Complexul este puțin solubil în apă, relativ solubil în alcool și eter, și foarte solubil în acetonă, ceea ce nu ne-a permis să instituim o metodă gravimetrică de dozare a compusului. În plus, complexul obținut se descompune prin încălzire la etuvă. De aceea am instituit o nouă metodă volumetrică indirectă de dozare a hidrazidei acidului izonicotinic, prin dizolvarea complexului obținut cu sarea Reinecke, în acetonă și prin adăugarea unui exces de soluție 0,1 *n* azotat de argint.

$$[C_5H_4NCONH.NH_3][Cr(SCN)_4(NH_3)_2] + AgNO_3 \text{ (exces)} =$$
$$= Ag[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] + [C_5H_4NCONH.NH_2] + HNO_3 +$$
$$+ AgNO_3$$

Titrarea excesului de azotat de argint cu soluție 0,1 *n* tiocianat de amoniu în prezența alaunului feric ca indicator se face după filtrarea precipitatului de Reineckeiat de argint.

Modul de lucru

Se ia într-un pahar Berzelius de 50 cm³ cu o microbiuretă un număr de 5—10 cm³ dintr-o soluție de substanță pură de hidrazidă a acidului izonicotinic, conținînd 0,025—0,05 g, se acidulează cu 3 picături de acid sulfuric diluat și se diluează cu 20 cm³ apă distilată.

Se adaugă apoi sub continuă agitare picătură cu p cătură dintr-o soluție de reactiv 2% proaspăt preparat, astfel ca după terminarea precipitării, soluția să rămînă intens colorată în roșu. Pentru 0,05 g hidrazidă a acidului izonicotinic sînt suficienți 10 cm³ soluție reactiv 2%. Se obține un precipitat cristalin de culoare liliachie, după ecuația:

$$C_5H_4NCONH.NH_2 + H_2SO_4 + [Cr(SCH)_4(NH_3)_2]NH_4 =$$
$$[C_5H_4NCONH.NH_3][Cr(SCN)_4(NH_3)_2] + NH_4HSO_4.$$

După precipitarea completă, se lasă să se depună precipitatul format, după care se filtrează imediat pe un creuzet filtrant G_3 sau A_2. Se antrenează cantitativ precipitatul în creuzet, spălîndu-se totodată cu o soluție diluată 0,1% reactiv de precipitare, proaspăt preparată. Sînt suficiente 3—4 spălări cu cîte 2—4 cm³ soluție. În urmă, se spală precipitatul de două ori cu 0,5 cm³ apă, cu multă grijă ca acesta să nu se dizolve, după care se trage bine la trompă.

Se dizolvă după aceea precipitatul în acetonă direct pe creuzetul filtrant, prinzînd cantitativ filtratul. Se spală creuzetul și flaconul, în care s-a făcut dizolvarea, cu apă și se aduce soluția cantitativ într-un balon cotat de 100 cm³. Se adaugă apoi peste soluția din balonul cotat un exces dintr-o soluție 0,1 *n* azotat de argint (10—15 cm³), cînd precipită Reineckeiatul de argint. Se acidulează cu cîteva picături dintr-o soluție diluată de acid azotic, pentru a flocula precipitatul format și se aduce soluția de deasupra precipitatului la marcă, cu apă distilată. Se agită conținutul balonului și se filtrează pe un filtru cantitativ uscat, prinzînd filtratul într-o sticlă colorată în brun. Se ia din această soluție o porțiune alicotă (25—50 cm³) într-un flacon de titrare, se acidulează cu cîteva picături de acid azotic diluat, se adaugă 2 cm³ indicator alaun feric și se titrează cu o soluție de tiocianat de amoniu de factor cunoscut.

Din numărul de centimetri cubi 0,1 *n* azotat de argint pus în exces, se scade numărul de centimetri cubi 0,1 *n* tiocianat de amoniu. Diferența

reprezintă numărul de centimetri cubi 0,1 *n* azotat de argint ce a legat cantitatea echivalentă din sarea Reinecke, care corespunde la o moleculă de hidrazidă a acidului izonicotinic.

Deci, 1 cm³ 0,1 *n* soluție azotat de argint corespunde la 0,013711 g hidrazidă a acidului izonicotinic.

Reactivi întrebuințați

1. Soluție de hidrazidă a acidului izonicotinic 5‰.
2. Soluție 2% sare Reinecke.
3. Soluție de spălare 0,1%.
4. Soluție 0,1 *n* azotat de argint.
5. Soluție 0,1 *n* tiocianat de amoniu.
6. Soluție acid sulfuric diluat.
7. Soluție acid azotic diluat.
8. Soluție de alaun feric.

Tabela 1 conține cîteva din rezultatele obținute, aplicînd metoda noastră. După cum se poate vedea din tabela 1, rezultatele sînt foarte exacte.

Tabela 1

Nr. curent	Hidrazidă acid izonicotinic în probă, cm³	Hidrazidă acid izocotinic în probă, g	$AgNO_3$ 0,1 *n* adăugați cm³	Soluție alicotă cm³	Soluție NH_4SCN F= 0, 9900 folosiți cm³	$AgNO_3$ 0,1 *n* intrat în reacție cm³	Hidrazidă ac. izonicotinic obținut g	Diferență
1	5	0,0250	10	40	3,30	1,83	0,0250	0,0000
2	5	0,0250	10	40	3,30	1,83	0,0250	0,0000
3	5	0,0250	10	25	2,06	1,84	0,0252	0,0002
4	5	0,0250	10	40	3,30	1,83	0,0250	0,0000
5	6	0,0300	10	30	2,35	2,21	0,0301	0,0001
6	6	0,0300	10	50	3,95	2,18	0,0299	0,0001
7	7	0,0350	10	50	3,75	2,58	0,0352	0,0002
8	8	0,0400	10	50	3,60	2,90	0,0398	0,0002
9	9	0,0450	10	30	2,05	3,27	0,0448	0,0002
10	10	0,0500	15	50	5,73	3,65	0,0500	0,0000
11	9,5	0,0475	10	50	3,30	3,47	0,0475	0,0000

Bibliografie

[1] *Merz K. W. și Schirm M.*: Naturwissenschaften 39, 570—1, 1952
[2] *Aloisio Margues Leal și Almanda Maria*: Alves Rev. port. farm.2, 175—9, 1952
[3] *Canbäck Theodor*: J. Pharmacool. 4, 407, 1952
[4] *Castel P., Orzalesi H. și Dubois A.*: Trav. soc. Pharm. Montpellier, 12, 73—4, 1952
[5] *Alicino F. J.*: Pharm. Polsca 116—19, 1953
[6] *Noronha da Costa Alv.*: Rew. Brasil. farm. 33, 343—50, 1952
[7] *Businelli M. și Rochi B.*:Farm. sci. e tec. 7, 153—60, 1952
[8] *Naronha da Costa Al.*: Rew. Brasil. farm. 33, 343—50, 1952
[9] *Alcino F. J.*: J. Am. Farm. Assoc. 41, 401—402, 1952
[10] *Wojahn Hans*: Arzneimittel-Forsch., 2, 324—6, 1952
[11] *Coppini Dino, Cameroni Ricardo și Monzani Agar*: Ricerca sci. 22, 1783—4, 1952
[12] *Montesqui Fernando*: Farm. nueva — Madrid 18,10—14, 1953
[13] *Merz K. W. și Schirm M.*: Naturwissenschaften, 39, 570, 1952
[14] *Sanchez Juan*: Rev. Assoc. bioquim. Argentina (17) 324—6 1952
[15] *Dombo A. P.*: J. Pharm. and Pharmacolog. 5, 117—118, 1953
[16] *Kattionis Al.*: Chim. Chronika Athens, Greece, 17, 78—80, 1952
[17] *Struszyski M. și Bellen U.*: Przemisl. Chem. 9 1953. I. Ch. O. Zahl. Analit.
[18] *Spacu P. și Teodorescu Gr.*: Bul. Institut Politehnic nr. 1, 1956
[19] *Spacu P. și Teodorescu Gr.*: Bul. Inst. Polit. nr. 1, 1956
[20] *Margues Aloisio Leal și Almanda Maria*: Alves Rev. port. Farm. 2, 175—9, 1952
[21] *Ozawa Hikaru și Kiyomoto Akiko*: J. Pharm. Soc. Japan, 72, 1059—60, 1952
[22] *Coppini Dino, Cameroni Ric.* și *Monzani Aga*: Ricerca Sci. 22, 1783—4, 1952
[23] *Harting Hans*: J. Am. Pharm. Assoc. 42, 323—4, 1953
[24] *Strikland R.D. și Hentel Wm.*: Am. J. Chim. Patol. 24, 988—92, 1954
[25] *Tachi Isamu și Yoshinosuke*: Japan., Chem. 6, 490—1, 1952
[26] *Varela Gregorio*: Anales real. Soc. espan. fiz. y quim. 48 B, 713—15, 1952
[27] *Jacobs B. Morris*: J. Am. Pharm. Assoc., 42, 346—8, 1953

Laboratorul de Chimie Anorganică și Analitică
Institutul Politehnic, București.

ANALIZA CATALITIMETRICĂ VI ASUPRA FENOMENULUI DE CATALIZĂ CUPLATĂ

Chim. T. BRAUN

In anul 1937, cercetătorii maghiari Szebelledy și Bartfay [1] au descris o metodă foarte sensibilă de recunoaștere a manganului, care se bazează pe acțiunea catalitică exercitată de acesta asupra reacției de oxido-reducere dintre parafenitidină și periodatul de potasiu. Metoda descrisă permite decelarea pînă la 10^{-4} mangan într-un volum de 5 ml. Mecanismul acțiunii catalitice constă în oxidarea, în prima fază a ionului manganos de către periodatul de potasiu la starea superioară heptavalentă. Ionul permanganic obținut oxidează în faza a doua a procesului catalitic, parafenitidina, prestînd un produs de reacție colorat, el însuși reducîndu-se din nou la mangan bivalent. Periodatul însuși oxidează într-o anumită măsură parafenitidina, însă viteza acestui proces este slabă. Acest lucru însă implică executarea unei probe oarbe în paralel cu recunoașterea propriu zisă. In cursul încercărilor de a recunoaște și de a doza prin această metodă urmele de mangan din apele naturale și minerale, am observat că atunci cînd se utilizează parafenitidina tehnică, sensibilitatea reacției diferă de cea a reacției executate cu parafenitidină chimic pură. Astfel, prin utilizarea soluției de parafenitidină tehnică, sensibilitatea crește de la $10^{-4}\gamma$ la $10^{-6}\gamma$ în 5 ml, deci va fi de 100 ori mărită în raport cu cea dată de autorii citați. Căutînd motivul acestei creșteri de sensibilitate, s-a constatat că parafenitidina tehnică este impurificată prin urme de fier, pe cînd în cea chimic pură, fierul nu a putut fi pus în evidență prin metodele calitative uzuale. In urma acestei constatări, am presupus că urmele de fier sînt acelea care intervin în procesul catalitic, producînd

acţiunea sensibilizatoare. Justificarea s-a făcut prin adăugarea unor urme de fier amestecului de reacţie, în care se lucra cu parafenitidină chimic pură, ceea ce a avut drept rezultat creşterea sensibilităţii la $10^{-6}\gamma$ în 5 ml.

Partea experimentală

Cercetarea sensibilităţii reacţiei a fost executată în felul următor : s-a preparat o soluţie de sulfat de mangan care să conţină $10^{-2}\gamma$ mangan la 1 ml (sol nr. I.) Din această soluţie s-au preparat prin diluare soluţii care conţineau 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, $10^{-7}\gamma$ mangan într-un ml. S-au obţinut astfel 6 soluţii numerotate de la I la VI, în ordinea descrescătoare a cantităţilor de mangan.

Rezultate :

1 ml sol nr. I + 2 ml sol parafenitidină + 1 ml sol periodat de potasiu + 1 ml apă distilată.

Soluţia ia imediat o culoare roşie-brună, care devine din ce în ce mai intensă.

1 ml sol nr. II + 2 ml sol parafenitidină + 1 ml sol periodat de potasiu + 1 ml apă distilată.

Soluţia se colorează imediat în roşu brun.

1 ml sol nr. III + 2 ml sol parafenitidină + 1 ml sol periodat de potasiu + 1 ml apă distilată.

Soluţia ia după circa 2 minute o culoare liliachie, a cărei intensitate creşte cu timpul.

1 ml sol nr. IV + 2 ml sol parafenitidină + 1 ml sol periodat de potasiu + 1 ml apă distilată.

Soluţia se colorează după circa 4 minute în roşu. Coloraţia se intensifică cu timpul.

1 ml sol nr. V + 2 ml sol parafenitidină + 1 ml sol periodat de potasiu + 1 ml apă distilată.

Soluţia ia după circa 8 minute o culoare roz intensă. Intre culoarea probei conţinînd $10^{-6}\gamma$ mangan şi cea a probei oarbe a fost observabilă în toate cazurile o diferenţă netă.

1 ml sol nr. VI + 2 ml sol parafenitidină + 1 ml sol periodat de potasiu + 1 ml apă distilată.

Intre intensitatea coloraţiei soluţiei conţinînd $10^{-7}\gamma$ mangan şi cea a probei oarbe nu s-a putut observa vre-o diferenţă nici chiar după 30 minute.

Limita de sensibilitate este deci de $10^{-6}\gamma$ în 5 ml. Reactivi :

1. Soluţie 0,1 % parafenitidină chimic pură, căreia i s-au adăugat urme de fier.
2. Soluţie saturată de periodat de potasiu.

Consideraţii teoretice

In cursul reacţiei catalitice ionii manganoşi sînt oxidaţi de către ionii periodici, conform reacţiei :

$$2\,Mn^{2+} + 5\,JO_4^- + 5\,H_2O \rightarrow 2\,MnO_4^- + 5\,JO_3^- + 6\,H^+$$

Reacţia de mai sus reprezintă procesul global, de fapt însă se poate presupune că oxidarea decurge în trepte, trecînd prin toate gradele de valenţe ale manganului :

$$JO_4^- + Mn^{3+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} \rightarrow Mn^{5+}\,(?) \rightarrow Mn^{6+} \rightarrow Mn^{7+}$$

Pentru explicarea acţiunii sensibilizatoare a ionilor de fier, atribuim acestora o activitate catalitică exercitată asupra uneia (sau eventual a mai multor) din treptele reacţiei de mai sus. Schema procesului catalitic a recunoaşterii manganului va fi :

Procesul nesensibilizat :

a) $JO_4^- + p$-fenitidină $\rightarrow$ produs de oxidare colorat-încet

b) $5JO_4^- + Mn^{2+} + 3H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 5JO_5^- + 6H^+$ -repede

c) $MnO_4^- + p$-fenitidină $\rightarrow$

$\rightarrow$ produs de oxidare colorat + Mn^{2+} — repede

$JO_4^- + p$-fenitidină $\rightarrow$ produs de oxidare colorat—repede

Procesul sensibilizat :

a) $JO_4^- + p$-fenitidină $\rightarrow$ produs de oxidare colorat—încet

b) $3\,H_2O + 5JO_4^- \rightarrow Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^- + 5JO_3^- + 6H^+$—repede

c) $5JO_4^- + Mn^{2+} + 3\,H_2O \xrightarrow{Fe^{3+}} MnO_4^- + 5JO_3^- + 6\,H^+$—foarte repede

d) $MnO_4 + p$-fenitidină $\rightarrow$

$\rightarrow$ produs de oxidare colorat + Mn^{2+} — repede

$JO_4^- + p$-fenitidină $\rightarrow$ produs de oxidare colorat—foarte repede

Se poate deci afirma că fierul *catalizează acţiunea catalitică a manganului*. Avem de a face aici cu un fenomen interesant de dublă cataliză. Pentru desemnarea acţiunii catatilice a unui ion asupra activităţii catalitice a unui alt ion, propunem termenul de cataliză *cuplată*.

Ipoteza catalizei cuplate ne-a sugerat ideia de a utiliza acest fenomen în cazul recunoaşterii argintului. In vederea acestui scop s-a recurs la cataliza prin ioni de argint a activităţii catalice a ionilor manganoşi asupra reacţiei de oxido-reducere dintre parafenitidina şi persulfatul de potasiu. Ionii de argint pot fi recunoscuţi şi în mod direct, prin acţiunea catalitică pe care o exercită asupra reacţiei redox dintre manganul bivalent şi persulfatul de potasiu. Prezenţa argintului se va evidenţia prin apariţia culorii violete a ionului permanganic. Prin utilizarea catalizei cuplate, recunoaşterea poate fi însă mult sensibilizată.

Schema reacţiei catalitice cuplate va fi :

$S_2O_8^{2-} + p$-fenitidină $\rightarrow$ produs de oxidare colorat—foarte încet

$Mn^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow MnO_4^-$ — încet

$Mn^{2+} + S_2O_8^{2-} \xrightarrow{Ag^+} MnO_4^-$ —repede

$MnO_4^- + p$-fenitidină $\rightarrow$ produs ee oxidare + Mn^{2+} — repede

---

$S_2O_8^{2-} + p$-fenitidină $\rightarrow$ produs de oxidare colorat—repede.

Recunoaşterea cantităţilor mici de argint se va executa în felul următor : soluţiei de analizat (1 ml) i se adaugă 1 ml soluţie sulfat manganos (care să conţină 1 ml soluţie parafenitidină, 1 ml persulfat de potasiu 2 % şi se completează volumul soluţiei la 5 ml cu apă distilată. Se pregăteşte şi o probă de control. În cazul prezenţei argintului, proba se va colora în roşu-brun, de diferite nuanţe, depinzînd de cantitatea de argint, pe cînd proba de control va rămîne incoloră. Cercetarea sensibilităţii s-a făcut la fel ca în cazul recunoaşterii manganului.

Limita de sensibilitate : $10^{-5}\gamma$ argint în 5ml.

Bibliografie

[1] *Szebelledy L.* şi *Bartfay M.* : Pharmacia *17*, 1937, 186

acţiunea sensibilizatoare. Justificarea s-a făcut prin adăugarea unor urme de fier amestecului de reacţie, în care se lucra cu parafenitidină chimic pură, ceea ce a avut drept rezultat creşterea sensibilităţii la $10^{-6}\gamma$ în 5 ml.

Partea experimentală

Cercetarea sensibilităţii reacţiei a fost executată în felul următor : s-a preparat o soluţie de sulfat de mangan care să conţină $10^{-2}\gamma$ mangan la 1 ml (sol nr. I.) Din această soluţie s-au preparat prin diluare soluţii care conţineau 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, $10^{-7}\gamma$ mangan într-un ml. S-au obţinut astfel 6 soluţii numerotate de la I la VI, în ordinea descrescătoare a cantităţilor de mangan.

Rezultate :

1 ml sol nr. I + 2 ml sol parafenitidină + 1 ml sol periodat de potasiu + 1 ml apă distilată.

Soluţia ia imediat o culoare roşie-brună, care devine din ce în ce mai intensă.

1 ml sol nr. II + 2 ml sol parafenitidină + 1 ml sol periodat de potasiu + 1 ml apă distilată.

Soluţia se colorează imediat în roşu brun.

1 ml sol nr. III + 2 ml sol parafenitidină + 1 ml sol periodat de potasiu + 1 ml apă distilată.

Soluţia ia după circa 2 minute o culoare liliachie, a cărei intensitate creşte cu timpul.

1 ml sol nr. IV + 2 ml sol parafenitidină + 1 ml sol periodat de potasiu + 1 ml apă distilată.

Soluţia se colorează după circa 4 minute în roşu. Coloraţia se intensifică cu timpul.

1 ml sol nr. V + 2 ml sol parafenitidină + 1 ml sol periodat de potasiu + 1 ml apă distilată.

Soluţia ia după circa 8 minute o culoare roz intensă. Intre culoarea probei conţinînd $10^{-6}\gamma$ mangan şi cea a probei oarbe a fost observabilă în toate cazurile o diferenţă netă.

1 ml sol nr. VI + 2 ml sol parafenitidină + 1 ml sol periodat de potasiu + 1 ml apă distilată.

Intre intensitatea coloraţiei soluţiei conţinînd $10^{-7}\gamma$ mangan şi cea a probei oarbe nu s-a putut observa vre-o diferenţă nici chiar după 30 minute.

Limita de sensibilitate este deci de $10^{-6}\gamma$ în 5 ml. Reactivi :

1. Soluţie 0,1 % parafenitidină chimic pură, căreia i s-au adăugat urme de fier.
2. Soluţie saturată de periodat de potasiu.

Consideraţii teoretice

In cursul reacţiei catalitice ionii manganoşi sînt oxidaţi de către ionii periodici, conform reacţiei :

$$2\,Mn^{2+} + 5\,JO_4^- + 5\,H_2O \rightarrow 2\,MnO_4^- + 5\,JO_3^- + 6\,H^+$$

Reacţia de mai sus reprezintă procesul global, de fapt însă se poate presupune că oxidarea decurge în trepte, trecînd prin toate gradele de valenţe ale manganului :

$$JO_4^- + Mn^{3+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} \rightarrow Mn^{5+}\,(?) \rightarrow Mn^{6+} \rightarrow Mn^{7+}$$

Pentru explicarea acţiunii sensibilizatoare a ionilor de fier, atribuim acestora o activitate catalitică exercitată asupra uneia (sau eventual a mai multor) din treptele reacţiei de mai sus. Schema procesului catalitic a recunoaşterii manganului va fi :

Procesul nesensibilizat :

a) JO_4^- + *p*-fenitidină → produs de oxidare colorat-încet

b) $5JO_4^- + Mn^{2+} + 3H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 5JO_5^- + 6H^+$ -repede

c) MnO_4^- + *p*-fenitidină →

→ produs de oxidare colorat + Mn^{2+} — repede

JO_4^- + *p*-fenitidină → produs de oxidare colorat—repede

Procesul sensibilizat :

a) JO_4^- + *p*-fenitidină → produs de oxidare colorat—încet

b) $3\,H_2O + 5JO_4^- \rightarrow Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^- + 5JO_3^- + 6H^+$—repede

c) $5JO_4^- + Mn^{2+} + 3\,H_2O \xrightarrow{Fe^{3+}} MnO_4^- + 5JO_3^- + 6\,H^+$—foarte repede

d) MnO_4 + *p*-fenitidină →

→ produs de oxidare colorat + Mn^{2+} — repede

JO_4^- + *p*-fenitidină → produs de oxidare colorat—foarte repede

Se poate deci afirma că fierul *catalizează acţiunea catalitică a manganului*. Avem de a face aici cu un fenomen interesant de dublă cataliză. Pentru desemnarea acţiunii catatilice a unui ion asupra activităţii catalitice a unui alt ion, propunem termenul de cataliză *cuplată*.

Ipoteza catalizei cuplate ne-a sugerat ideia de a utiliza acest fenomen în cazul recunoaşterii argintului. In vederea acestui scop s-a recurs la cataliza prin ioni de argint a activităţii catalice a ionilor manganoşi asupra reacţiei de oxido-reducere dintre parafenitidina şi persulfatul de potasiu. Ionii de argint pot fi recunoscuţi şi în mod direct, prin acţiunea catalitică pe care o exercită asupra reacţiei redox dintre manganul bivalent şi persulfatul de potasiu. Prezenţa argintului se va evidenţia prin apariţia culorii violete a ionului permanganic. Prin utilizarea catalizei cuplate, recunoaşterea poate fi însă mult sensibilizată.

Schema reacţiei catalitice cuplate va fi :

$S_2O_8^{2-}$ + *p*-fenitidină → produs de oxidare colorat—foarte încet

$Mn^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow MnO_4^-$ — încet

$Mn^{2+} + S_2O_8^{2-} \xrightarrow{Ag^+} MnO_4^-$ —repede

MnO_4^- + *p*-fenitidină → produs ee oxidare + Mn^{2+} — repede

---

$S_2O_8^{2-}$ + *p*-fenitidină → produs de oxidare colorat—repede.

Recunoaşterea cantităţilor mici de argint se va executa în felul următor : soluţiei de analizat (1 ml) i se adaugă 1 ml soluţie sulfat manganos (care să conţină 1 ml soluţie parafenitidină, 1 ml persulfat de potasiu 2 % şi se completează volumul soluţiei la 5 ml cu apă distilată. Se pregăteşte şi o probă de control. În cazul prezenţei argintului, proba se va colora în roşu-brun, de diferite nuanţe, depinzînd de cantitatea de argint, pe cînd proba de control va rămîne incoloră. Cercetarea sensibilităţii s-a făcut la fel ca în cazul recunoaşterii manganului.

Limita de sensibilitate : $10^{-5}\gamma$ argint în 5ml.

Bibliografie

[1] *Szebelledy L.* şi *Bartfay M.* : Pharmacia *17*, 1937, 186

TEHNICA SECURITĂȚII LA FABRICAREA ACIDULUI CIANHIDRIC PRIN PROCEDEUL ANDRUSSOV ȘI LA FABRICAREA ȘI PRELUCRAREA CIANURII DE SODIU

Ing. M. PASCU

DINTRE produsele cele mai toxice care se cunosc pînă în prezent și care în cantități foarte mici inhalate sau pătrunse pe altă cale în organism (prin aparatul digestiv sau prin piele) au urmări fatale, sînt acidul cianhidric și cianurile.

Astfel dozele mortale sînt de 0,05 g (în aer 0,15 — 0,30 %) pentru acid cianhidric, 0,20 — 0,30 g pentru cianura de potasiu și 0,14 g pentru cianura de sodiu.

Pentru acidul cianhidric în raport cu doza se disting trei forme de otrăvire : forma fulgerătoare, acută și ușoară.

În primul caz moartea survine în 2 — 3 minute, în cazul al doilea, întîi apar dureri de cap, vărsături, ameţeală, urmate de cianoza cu încetinirea respiraţiei și moartea.

În cazul al treilea ameţeală, mers nesigur, împleticirea picioarelor.

Se impune deci o atenţie deosebită atît la proiectarea cît și la fabricarea, prelucrarea și manipularea acestor produse care astăzi încep să fie utilizate pe scară tot mai mare în industrie.

În cele ce urmează vom analiza măsurile de securitate care trebuie luate și respectate la fabricarea și manipularea acestor substanţe.

a) *Tehnica securităţii la fabricarea acidului cianhidric*

Acidul cianhidric se fabrică industrial prin mai multe procedee. Unul dintre procedeele utilizate este procedeul Andrussov, care se experimentează în prezent și în ţara noastră, avînd baza de materii prime (metanul și amoniacul) asigurate.

Reacţia generală de fabricare este :

$$NH_3 + CH_4 + 1{,}5\ O_2 = HCN + 3H_2O + 114{,}9\ \text{kcal.}$$

În timpul reacţiei se formează CO, H_2, N_2, conform următoarelor reacţii secundare :

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$

$$2CH_4 + O_2 = 2CO + 4H_2$$

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$$

De asemenea rămîne netransformat un procent de 30 %NH_3.

Catalizatorul utilizat este o sită dintr-un aliaj platin-rhodiu, lucrîndu-se la 1000°C. Viaţa catalizatorului este de circa 4000 ore.

Schema procesului tehnologic indicat în literatură este următoarea : aerul după ce se filtrează se amestecă cu amoniacul, trece printr-un separator de picături (dacă se lucrează cu amoniac din soluţie) se preîncălzește, se filtrează și intră în elementele de ardere de sus în jos.

Amestecul are : 11 — 12 % volume NH_3, 12 — 13 % CH_4, și restul aer. Din reacţie rezultă 8 % HCN, CH_4 netransformat, H_2, CO, N_2 și 30 % NH_3 netransformat.

Gazele se răcesc, apoi trec printr-un turn de spălare unde NH_3 netransformat se captează cu H_2SO_4 sau altă soluţie acidă de sulfat de amoniu.

Soluţia saturată de sulfat de amoniu mai conţine și acid cianhidric și de aceea este necesar să fie liberată de HCN într-o coloană. HCN obţinut se absoarbe în apă cu soluţie de 3 %, apoi soluţia prin fierbere liberează HCN, obţinîndu-se HCN 100 %.

De asemenea, mai există un procedeu modificat în care se lucrează fără aer, folosindu-se metan și amoniac ; încălzirea catalizatorului de platin-rutheniu făcîndu-se electric la 1100°C.

Se obţine în raportul 1 : 1 NH_3/CH_4 un grad de transformare de 90 %, iar hidrogenul rezultat din reacţie este foarte curat, putînd fi utilizat direct la sinteza amoniacului.

Durata catalizatorului este mult mai mare, din cauza lipsei reacţiilor secundare.

În cele ce urmează vom încerca să arătăm măsurile de tehnica securităţii la fabricarea acidului cianhidric prin procedeul Andrussov (metan + amoniac + aer).

În privinţa amplasamentului instalaţiei se recomandă a fi așezată în aer liber, deoarece utilajele se compun din coloane și reactoare, în majoritate fiind excluse manipulările manuale.

În cazul utilizării procedeului cu aer, amestecul cu amoniac, metan și aer trebuie controlat pentru a se respecta raporturile prescrise de regulamentul de fabricaţie.

În acest scop, pe conductele de CH_4, NH_3 și aer trebuie prevăzute regulatoare de debit, care trebuie controlate prin flaumetre în ceea ce privește buna funcţionare.

Reactorul trebuie prevăzut cu clapete de explozie pentru siguranţa instalaţiei, în caz de dereglare a debitelor și formare de amestec explosiv. Amplasarea clapetelor de explozie trebuie făcută la intrarea în elementele de ardere.

Clapetele de explozie trebuie să expandeze în conducte etanșe, puse în legătură cu atmosfera la înălţime, ţinîndu-se seama de distanţele faţă de clădirile vecine.

Turnul de spălare a gazelor rezultate din reactor cu întregul circuit al soluţiilor de sulfat de amoniu (vas tampon, răcitor, pompă) trebuie să asigure o etanșeitate perfectă.

O atenţie deosebită trebuie dată sistemului de alimentare cu acid sulfuric al vasului tampon, alimentarea făcîndu-se prin sistem sifon pentru a nu permite în nici o situaţie posibilităţi de degajare de acid cianhidric din soluţie în aer, prin scăpări de acid cianhidric în vasul de alimentare cu acid sulfuric.

Pompa de recirculaţie trebuie să fie asigurată prin construcţia ei contra pierderilor de soluţie și să fie amplasată pe un soclu antiacid îngrădit cu bordură, avînd posibilitatea de spălare a eventualelor scurgeri, fără a împrăștia apele.

Conductele de alimentare și de scoatere a soluţiei de acid sulfuric și sulfat de amoniu trebuie prevăzute cu sifon, astfel ca să se evite orice posibilitate de infiltraţie de gaze cu HCN în vasul tampon de soluţie, din care se alimentează turnul, peste limita de dizolvare naturală a HCN în soluţia de sulfat de amoniu — acid sulfuric, care circulă prin turn și vasul tampon.

Pentru a asigura funcţionarea normală a instalaţiei în mod continuu este preferabil ca să existe două vase tampon și două turnuri, din care unul pregătit cu acid sulfuric pentru absorbţie putînd intra în circuit înainte de manevrarea soluţiilor de sulfat de amoniu la degazare.

Prelucrarea soluţiilor de sulfat de amoniu se va face numai după degazarea soluţiilor de HCN.

Această operaţie se face într-o coloană, încălzirea făcîndu-se cu abur.

Gazele de HCN sînt conduse înapoi la turnul de absorbţie datorită depresiunii din întreaga instalaţie.

Prelucrarea soluţiei de sulfat de amoniu pentru obţinerea de cristale se face numai după verificarea îndepărtării HCN din soluţie.

Probele de soluţie din vasul tampon al turnului de spălarea gazelor cu soluţie de sulfat de amoniu și acid sulfuric, cît și din coloana de îndepărtare a acidului cianhidric din soluţia de sulfat de amoniu, se vor lua prin stuţuri special amenajate în vase de laborator închise, iar operatorul va purta mască.

Coloana de absorbţie a HCN în apă, ca soluţie de 3% HCN cît şi coloana de desorbţie pentru obţinerea HCN 100%, împreună cu toate anexele (rezervor de alimentare şi rezervor tampon cu soluţie 3%, rezervor cu apă, răcitorul de apă — cu amoniac —, preîncălzitorul de soluţie 3% şi răcitorul de apă) trebuie perfect etanşate şi tot ansamblul asigurat cu aparate de măsură şi control cu semnalizare în caz de funcţionare anormală.

Debitul apei de absorbţie trebuie controlat continuu şi trebuie asigurată constanţa lui spre a nu scăpa la coş gaze de HCN.

Ca o măsură suplimentară de funcţionare, nivelul apei din rezervorul de sus care alimentează coloana de absorbţie, trebuie menţinut constant; acest lucru se poate obţine prin pompare continuă din rezervorul de apă, surplusul fiind colectat prin preaplin şi controlat printr-un felinar de control. De asemenea, este necesar un sistem de control semnalizare care să intre în funcţiune în caz de defecţiune pe circuitul apei de absorbţie a HCN.

Pompa de circulaţie a soluţiei de HCN 3% trebuie să îndeplinească aceleaşi condiţii ca şi cea de la pomparea soluţiei de la turnul de absorbţie.

Suflanta care dirijează circulaţia gazelor de HCN trebuie să asigure depresiunea în fiecare aparat, iar conducta de expandare în atmosferă a aerului viciat cu HCN, trebuie înălţată deasupra acoperişului ţinînd seama de clădirile din jur, de direcţia vîntului şi de posibilităţile care există ca în caz de defecţiune să fie expandate la coş gaze concentrate de HCN.

Acidul cianhidric obţinut sub formă de gaz trebuie consumat de preferinţă imediat, deoarece depozitarea lui sub formă lichefiată necesită condiţii grele de depozitare, cerînd foarte mari precauţii şi prezentînd mari pericole din punct de vedere al securităţii muncii.

În cazul cînd se urmăreşte fabricarea cianurii de sodiu prin acest procedeu, schema de fabricaţie se simplifică, nemai fiind necesară decît neutralizarea HCN format, într-un turn cu soluţie de NaOH, iar amoniacul putînd fi reintrodus în circuit sau neutralizat cu sulfat de amoniu, cu acid sulfuric.

O atenţie deosebită trebuie dată pe tot circuitul de fabricaţie, la reparaţii. Pentru aceasta se vor goli de conţinut coloanele, vasele sau conducta respectivă, se va sufla cu aer şi se va spăla bine, cu apă multă, apoi se va trece la verificarea apei de spălare dacă mai conţine cian şi numai după această probă se va trece la executarea reparaţiei.

Suflările cu aer ale instalaţiilor vor fi evacuate în atmosferă, printr-un coş special.

Nu se admite nici o intervenţie la instalaţia în funcţiune dacă în vase sau pe conducte se află soluţii de cianuri sau acid cianhidric.

Personalul de întreţinere a instalaţiei mecanice care execută reparaţiile, trebuie să fie bine instruit asupra toxicităţii deosebit de mari a acidului cianhidric şi a urmărilor fatale ce decurg din nerespectarea strictă a instrucţiunilor de securitatea muncii.

Pentru intervenţii în timpul funcţionării instalaţiei lucrul se va executa cu mască de protecţie, mănuşi de cauciuc semigroase şi costum izolant şi numai sub supravegherea directă a şefului de secţie.

Pornirea instalaţiei se va face numai după verificarea etanşeităţii instalaţiei.

În acest scop, toate flanşele conductelor şi capacelor vaselor vor fi unse cu soluţie de săpun şi se va introduce aer sub presiune, verificîndu-se atent dacă nu sînt scăpări prin neetanşeitate.

Nu este permisă punerea în funcţiune a instalaţiei care prezintă scăpări oricît de mici.

Controlul depresiunii în instalaţie se va face prin manometru cu sistem de semnalizare sonoră.

În timpul funcţionării instalaţiei se va controla periodic prin aparate de detecţia HCN în aer, etanşeitatea instalaţiei la flanşele conductelor şi capacelor.

Pentru securitate deplină, flanşele vor fi prevăzute cu apsorbţia locală a scăpărilor de gaze prin ventilaţie mecanică.

Prepararea în laborator a acidului cianhidric se va face într-o încăpere specială cu nişa pe un singur front de lucru. Nişa va fi bine ventilată mecanic. Ea trebuie să aibă postament înclinat pe ambele părţi şi va fi prevăzută cu o instalaţie de stropire cu duş şi rezervor de sulfat feros sau soluţie de sodă caustică care, în caz de spargere a balonului, va fi folosită pentru neutralizare. Sistemul de utilizare a instalaţiei de neutralizare este montat în afara laboratorului.

În timpul lucrului este interzisă lăsarea deschisă a obloanelor nişei.

Tot timpul se va verifica eficacitatea ventilaţiei nişei prin hîrtii indicatoare la deschizătura pentru tiraj. Hîrtia trebuie mereu să fluture către interiorul nişei.

În caz de spargere a balonului se va ţine respiraţia, se va ieşi afară şi se va deschide din exterior dispozitivul de neutralizare.

În acest caz — în încăpere — şi în timpul preparării de acid cianhidric se va purta pentru deplină siguranţă masca de protecţie, preferabil cu insuflare de aer din exterior.

b) *Tehnica securităţii la fabricarea cianurii de sodiu*

Cianura de sodiu se fabrică industrial prin următoarele procedee mai importante:

a) prin metoda cu cianamidă de calciu, în cuptor electric;

b) prin metoda cu sodiu metalic şi amoniac;

c) prin metoda fixării azotului cu un amestec de carbonat de sodiu şi cărbune.

Dintre aceste metode cea mai răspîndită din cauza economicităţii este prima metodă, care însă nu asigură o cianură curată. Cianura cea mai curată se obţine prin procedeul cu sodiu metalic (procedeul Kastner).

A. *Metoda cu cianamida de calciu.* Topirea amestecului de cianamidă de calciu, cărbune şi clorură de sodiu sau carbonat de sodiu are loc în cuptoare electrice, în primul caz la 1400 ... 1500°C, iar în al doilea caz la 800 ... 850°C. Se obţine cianura „neagră" care conţine 42 — 47% NaCN, cianură de calciu, alături de clorură de calciu, carbură de calciu, sare şi cărbune.

Problemele principale privind tehnica securităţii la fabricarea cianurii prin metoda cu cianamidă sînt:

a) alimentarea cuptorului electric cu materiile prime (sarea, cărbunele şi cianamida de calciu);

b) captarea gazelor rezultate din reacţie (CO_2) şi a vaporilor degajaţi şi îndepărtarea lor continuă;

c) măsuri la scurgerea din cuptor a cianurii topite şi răcirea rapidă a produsului pentru evitarea descompunerilor, în care caz au loc degajări de HCN;

d) măsuri la ambalarea în butoaie a produsului finit.

Alimentarea cu materii prime trebuie făcută prin intermediul silozurilor, cu cîntare dozatoare, pe burlane, direct în cuptor de pe paliere situate deasupra cuptorului, spre a se exclude alimentarea manuală periculoasă prin vaporii toxici antrenaţi cu gazele.

Cuptorul electric trebuie să fie acoperit şi prevăzut cu coş de tiraj care să asigure depresiunea pentru evacuarea gazelor de CO_2.

Scurgerea cianurii se face pe tambur răcit cu apă.

Percutorul electric care serveşte la darea găurilor de scurgere la scoaterea cianurii şi tamburul de răcire pe care se scurge cianura, trebuie închise în carcasă metalică, pusă sub depresiune sau ventilaţie mecanică, pentru absorbţia vaporilor toxici de cianură.

La încărcarea butoaielor cu cianură, trebuie avut în vedere marele pericol datorit prafului. Acesta nu trebuie să se răspîndească în atmosfera de lucru.

Instalaţia de ventilaţie trebuie să fie astfel dimensionată, încît să asigure depresiunea prin deschiderea de trecere a butoiului încărcat, care părăseşte boxa.

De asemenea, trebuie prevăzută cu instalaţie de reţinerea şi dizolvarea prafului antrenat înainte de refularea aerului în atmosferă.

Curăţirea de praf a butoiului şi sudarea capacului se va face într-o boxă specială, amplasată în prelungirea boxei de încărcare a butoaielor. Pentru securitate perfectă, este recomandabilă o dublă absorbţie: odată în jurul pîlniei de încărcare în butoi, iar a doua în boxa de încărcare a butoielor.

Pentru prinderea capacului pe butoi se va utiliza sudura electrică prin puncte, în loc de sudura autogenă care poate genera vapori de cianură.

B. *Metoda cu sodiu metalic*

Metoda de fabricare cu sodiu metalic generează hidrogen:

$$2\ Na + C + 2\ NH_3 = 2\ NaCN + 3\ H_2$$

Din punct de vedere al securității muncii, la această metodă de fabricație sînt de luat în considerare, următoarele : în afara punctelor comune privind aceleași măsuri care trebuie luate la încărcarea cianurii în butoaie ca la procedeul cu cianamidă.

Hidrogenul trebuie condus pe o conductă într-un răcitor tubular și apoi la gazometrul de depozitare, de unde poate fi valorificat la ardere cu precauții speciale prin utilizarea aparatului de control adecuată. De asemenea, trebuie prevăzută evacuarea lui la nevoie în atmosferă.

Alimentarea cu cărbune (mangal) trebuie făcută mecanizat, iar agitarea topiturii se poate face cu amoniacul care se barbotează eliminîndu-se agitarea mecanică greoaie, care se deteriorează repede și nu asigură o etanșare perfectă.

Manipularea sodiului se face sub petrol pentru evitarea oxidării. Decuparea butoiului este recomandabil să se facă cu dispozitiv de tăiere mecanic, iar butoiul să se introducă în pîlnia de topire sub petrol. Topirea sodiului se va face cu încălzire indirectă prin serpentină, iar depozitarea petrolului necesar pentru manipulări se va face în vase departe de foc (în afara secției).

Înainte de introducerea sodiului în retortă se va asigura scurgerea petrolului din pîlnia de alimentare.

Recipienții de amoniac se vor păstra în boxe ferite de bătaia soarelui și se vor recepționa și manipula conform normelor recipienților sub presiune pentru gazele comprimate și lichefiate.

Indiferent de faptul dacă se utilizează filtrarea pe cărbune sau nu, cel mai bun sistem de turnare a cianurii este turnarea pe tambur răcit după sistemul descris mai înainte, cu luarea tuturor măsurilor de securitate arătate.

Dacă cianura se toarnă în calupuri care apoi se răcesc atunci răcirea și turnarea trebuie făcute într-o boxă cu captarea vaporilor, după sistemul descris.

Măcinarea în acest caz se face în concasoare și mori cu bile, ceea ce produce praf mult și necesită o captare a prafului cu o instalație de neutralizare eficace.

C) *Tehnica securității la prelucrarea cianurilor*

Cianura de sodiu trebuie depozitată în secție în încăperi special destinate, unde este interzisă depozitarea altor materiale sau ambalaje și în cantitatea strict necesară reței pe maximum 24 ore.

Secția va fi amplasată departe de locurile unde pot avea loc impurificări ale atmosferei cu gaze acide (SO_2, HCl etc), deoarece acidul cianhidric este un acid foarte slab și el poate fi scos ușor din sărurile lui, chiar cu CO_2.

În ceea ce privește construcția depozitului de zi, acesta trebuie să aibă pardoseala din beton asfaltat, astfel ca să se poată spăla cu apă la nevoie și să nu permită infiltrarea în sol a soluțiilor de cianură.

Pereții trebuie să fie uleiați pentru a permite periodic o spălare cu film de apă pentru evitarea depunerilor de praf de cianură.

În acest scop se vor prevedea sub plafon, pe pereți, țevi de apă cu găurele pentru spălare, îndreptate spre perete, iar pe podea șanțuri de colectarea apei.

Apele rezultate din spălarea cianurilor trebuie captate prin sifoane de scurgere și conduse prin conducte la stația de neutralizare a secției, unde se vor trata cu SO_4Fe și apoi se vor dilua cu multă apă și vor fi evacuate la canal.

Nu este permisă amestecarea cu apele acide ale fabricii.

Depozitul va avea ferestrele la înălțime și acestea vor fi prevăzute cu gratii și se va asigura buna iluminare a depozitului, atît prin lumina de zi cît și prin lumină electrică.

Ușa depozitului de zi va fi metalică, iar păstrarea cianurii se va face sub cheie, care o va purta asupra sa șeful secției.

În depozit se vor păstra butoaiele ermetic închise, depozitîndu-se ordonat, fiind interzisă desfacerea și manipularea cianurii.

Ambalajele pentru recuperare se vor păstra într-o boxă aparte.

Butoaiele deteriorate se vor depozita cu grijă într-o încăpere specială din depozit, astfel ca să nu se răspîndească cianura pe jos

Ambalajul nu se admite decît în butoaie metalice bine închise cu capace sudate, sigilate și cu inscripția de otravă și denumirea produsului.

Manipularea cianurii se va face numai de oameni special instruiți care să cunoască pericolele și să respecte întocmai instrucțiunile de tehnica securității și se va face sub supravegherea șefului de secție.

În secție se va prevede, de asemenea, o cameră specială pentru păstrarea echipamentului de protecție, din cauciuc, care va trebui spălat și curățat după terminarea schimbului și păstrat în cutii și dulapuri curate.

Decuparea capacelor butoaielor de cianură, se va face de preferință cu dispozitive de tăiat adecuate pentru evitarea prafului, iar muncitorul va purta obligatoriu mănuși de cauciuc și mască cu cartuș filtrant pentru praf.

Se va evita utilizarea daltei și ciocanului, care pot provoca accidente prin introducerea cianurei în organism în caz de tăiere la degete.

Dacă se dizolvă cianura, butoaiele vor fi manipulate prin dispozitive semimecanizate pentru ușurarea efortului fizic, în instalația de dizolvare, iar după dizolvarea cianurii vor fi scoase afară din soluție, tot mecanizat, spălate bine cu apă și trecute printr-o soluție de sulfat feros, apoi spălate iar cu apă și expediate pentru recuperare.

Vasul de dizolvarea cianurii, trebuie prevăzut cu capac care să permită introducerea butoiului, și preaplin, iar indicarea nivelului se va face prin sticlă de nivel aplicată pe vas.

În ceea ce privește amplasarea, vasele cu soluții de cianură trebuie așezate departe de vasele cu acizi, pentru ca eventuale scurgeri de soluție să nu genereze acid cianhidric la contactul cu acizii.

Vasul de dizolvare și în general toate vasele cu soluție de cianură vor fi împrejmuite cu jgheaburi etanșe din tablă, care să evite scurgerea soluțiilor pe paliere și cu surse de apă pentru spălare în apropiere, iar apele vor fi conduse prin conducte de canalizare la stația de neutralizare a secției.

Manipularea soluțiilor de cianură se va face de preferință prin montejusuri pentru a evita scurgerile inerente pompărilor sau prin vid.

Conductele de legătură vor avea flanșe cît mai puține bine etanșate și prevăzute cu apărători.

Conductele de legătură vor avea flanșe cît mai puține bine etanșate și prevăzute cu apărători.

Montejusurile vor fi dimensionate în concordanță în ceea ce privește volumul, cu vasele de măsură, iar acestea vor avea preaplin cu deversare în vasul de dizolvare sau sistem cu felinar de control, astfel ca să evite ca prin manipulări greșite la montejus să deverseze din vasul de măsură soluția de cianură.

Se poate folosi și sistemul cu vid, care evită țîșniri de soluție pe la flanșe dacă garnitura se strică sau nu închide etanș. În acest caz se poate amplasa vasul de măsură jos, iar după umplere se transvazează conținutul cu vid în reactor.

O atenție deosebită trebuie dată amplasării rezervorului și vaselor care conțin acizi.

Rezervoarele de acid (de depozitat) se amplasează afară, iar vasul de măsură deasupra reactorului, însă la distanță, pe orizontală.

În general, trebuie ca partea acidă a instalației (vasele și conductele) să se amplaseze într-o parte a secției, iar partea instalației cu soluții de cianură în altă parte a secției la distanță și cu excluderea oricărei posibilități de amestec a soluțiilor provenite din scurgeri posibile.

Pentru micșorarea posibilităților de scurgere, este bine să se utilizeze transportul acidului sulfuric la vasul de măsură prin montejus în loc de pompare.

De asemenea, locul respectiv trebuie îngrădit cu postament de 15 cm înălțime, pentru evitarea împrăștierii apelor acide prin spălare.

Canalizarea apelor cianurice va fi diferită de canalizarea apelor acide și nu se va întîlni pe traiect, pentru a nu genera acid cianhidric în conducte.

Reactoarele care generează acid cianhidric trebuie să se prevadă în general cu agitare mecanică pentru uniformizarea soluțiilor.

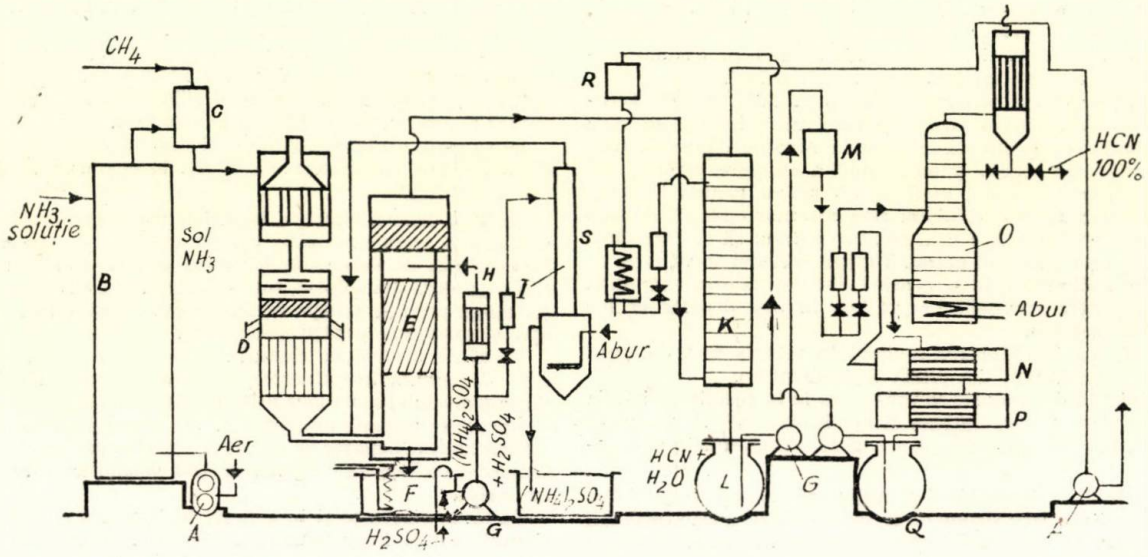
În acest caz trebuie dat atenție mare la presetupa agitatorului, care trebuie să fie foarte etanșă. De asemenea, planșele capacului trebuie bine etanșate.

Pentru securitatea perfectă este recomandabil ca reactorul să lucreze sub depresiune, gazele cu acid cianhidric să părăsească reactorul prin aspirație.

Important este ca scurgerea acidului să se facă continuu şi cît mai constant, pentru a nu se genera suprapresiuni de gaze de acid cianhidric.

Sărurile rezultate din reacţie dacă se recuperează, trebuie bine spălate cu apă după evacuare pe filtrul închis de colectare cît şi în carcasa exterioară, în care este închis omogenizatorul, iar între cei doi pereţi să circule aer în sistem depresional. Aceste precauţii se iau pentru a se evita răspîndirea prafului pe la presetupe.

La ambalarea prafurilor conţinînd cianuri se iau aceleaşi măsuri ca şi la ambalarea cianurii.



Schemă tip de instalaţie pentru fabricarea HCN din gaz metan aer şi amoniac

A — suflantă; B — turn de saturare cu amoniac; C — aparat de amestec; D — reactor; E — turn de spălarea gazelor; F — rezervor cu soluţie de $(NH_4)_2SO_4$; G — pompă; H — răcitor; I — coloană de îndepărtarea HCN dizolvat în soluţia saturată de $(NH_4)_2SO_4$; K — coloană de absorbţia HCN în apă (soluţie 3 % HCN); L — rezervor pentru HCN 3 %; M — rezervor de alimentare cu soluţie de HCN 3 %; N, P, —schimbător de căldură; O — coloană de distilare; S — răcitor cu amoniac; R, Q — rezervor cu apă

aflat sub reactor, pînă ce în apa de spălare nu se mai găseşte la controlul analitic cian.

La prelucrarea cianurilor în stare solidă, obiectul principal îl formează lupta contra prafului. De aceea este de preferat să se utilizeze cianură praf.

Introducerea cianurii în tamburul de omogenizare trebuie făcută printr-un dispozitiv care să evite răspîndirea prafului în atmosfera secţiei.

Omogenizatorul trebuie să fie închis într-o carcasă să stea fix în timpul amestecării şi să poată bascula numai la evacuarea şarjei în tremia de alimentare a butoaielor.

Pentru securitate trebuie prevăzute presetupe atît la axul cu palete, la trecerea lui prin tamburul de omogenizare,

Instalaţia trebuie prevăzută cu posibilităţi de spălare cu film de apă, pentru îndepărtarea prafului.

În toate fazele de fabricaţie unde se manipulează cianură sau acid cianhidric, trebuie să se respecte cu stricteţe instrucţiunile de tehnica securităţii, iar şefii de secţie trebuie să se îngrijească continuu de buna funcţionare a instalaţiei, cunoscînd că orice defect cît de mic poate duce la accidente umane ireparabile.

Intreprinderile care prelucrează cianură sau care lucrează cu acid cianhidric, trebuie să fie dotate cu un punct sanitar special înzestrat cu cele necesare pentru intervenţii rapide.

Amplasarea punctului sanitar trebuie să fie aproape de secţia productivă.

NOTE

INFLUENŢA UNOR SUBSTANŢE MINERALE ŞI ORGANICE ASUPRA ACŢIUNII DIGESTIVE A PEPSINEI

Prof. V. GALEA şi M. GAGIU

In continuarea cercetărilor făcute de noi (Cupcea şi Galea 1953, Galea şi Pitea 1955), am executat încercări şi asupra influenţei perhidrolului şi a unei soluţii diluate de perhidrol, asupra pepsinei, precum şi influenţa unor alcaloizi, despre care se afirmă că modifică secreţiile gastrice şi reacţiile enzimatice.

Aşa, de exemplu, se menţionează că hidroperoxidul nu influenţează pepsina [1], iar acţiunea alcaloizilor asupra unor enzime, esteraza din ficat şi altor lipaze [2] [3], este neprecizată; o serie de autori au arătat că stricnina, cocaina, atoxilul etc provoacă modificări ale activităţii esterazei din ficat şi ser. De asemenea se cunoaşte influenţa unor toxine (bufotenina) precum şi a stricninei asupra colinesterazei pe care o blochează, etc.

Nu sînt menţionate însă influenţele ce ar exista între alcaloizi şi acţiunea digestivă a pepsinei.

Cercetările noastre au fost îndreptate tocmai în acest sens, pentru a vedea dacă în concentraţii mărite de apă oxigenată se modifică pepsina şi de asemenea dacă în cantităţile farmaceutice şi toxice de alcaloizi, au sau nu loc modificări ale acţiunii digestive a pepsinei. Am considerat că eventualele modificări ale pepsinei sub influenţa perhidrolului ar putea furniza unele indicaţii asupra mecanismului de acţiune al acestuia, alături de influenţa pe care o manifestă halogenii. În ceea ce priveşte influenţa alcaloizilor, ne-a interesat în primul rînd, dacă există sau nu o acţiune în vitro asupra pepsinei sau dacă modificările sînt de ordin funcţional.

Metoda de laborator pentru aprecierea acţiunii digestive a pepsinei a fost aceea semnalată în lucrarea precedentă [4]: din pepsina purificată se face o soluţie diluată cu acid clorhidric 1 ‰ în aşa măsură, încît 4 cm^3 din aceasta digeră timp de 18 minute, exact 5 cm^3 soluţie cazeină 1 ‰ în acid clorhidric 1 ‰. Din această soluţie s-a stabilit scara martor între 5 cm^3 — 1 cm^3 soluţie cazeină în 4 cm^3 soluţie pepsină. Alterarea pepsinei este apreciată prin precipitarea cazeinei

nedigerate cu ajutorul a 5—7 picături soluție acetat de sodiu 20 %. Citirea rezultatelor se face pe baza scării următoare :

Cazeină nedigerată	*Aspectul tubului*
5 mg	+++++
4 mg	++++
3 mg	+++
2 mg	++
1 mg	+

Cu cît opalescența din tub este mai pronunțată, cu atît conținutul în pepsină este mai mic și deci alterarea ei este mai evidentă.

Modificările produse de perhidrol

Pepsina s-a dizolvat direct în perhidrol și apoi soluția, perfect limpede, a fost menținută la rece (6°C) timp de 24—48 ore. După aceea, s-a făcut diluția de 1 ‰ în acid sulfuric 1,5 ‰. Cu această soluție față de o soluție martor de pepsină dizolvată în acid sulfuric 1,5 ‰ s-a procedat la controlul acțiunii digestive a pepsinei asupra a 5 cm³ cazeină în soluție de acid sulfuric 1,5 ‰. În acest fel am eliminat posibilitatea influenței perhidrolului asupra acidului clorhidric, care prin eliberare de clor ar fi denaturat pepsina și ar fi mascat reacția perhidrolului.

Aceleași experiențe au fost făcute și cu perhidrol diluat, 24 %, 15 % și sub 10 %.

Rezultate de laborator

Din tabela 1 rezultă că perhidrolul alterează pepsina și că alterarea este proporțională cu concentrația în H_2O_2 ; sub 10 % nu se observă o alterare a pepsinei în condițiile experiențelor noastre. Deci cele semnalate în literatură că pepsina nu se modifică sub influența apei oxigenate, se referă la soluții diluate sub 10 % și nu la soluții de peste 15 %.

Tabela 1

Cantitățile de cazeină digerată în probele cu H_2O_2

Perhidrol	Aspectul tubului	Martor cu apă
H_2O_2 30 %	+++++	+
H_2O_2 24 %	+++	+
H_2O_2 15 %	+±	+
H_2O_2 sub 10 %	+	+

Dacă în schimb pepsina se păstrează 24 ore în apă oxigenată și soluție clorhidrică 1 ‰, clorul pus în libertate alterează complet pepsina, chiar în această diluție mare a apei oxigenate. Mecanismul acestei acțiuni va trebui să fie urmărit în mod detaliat, dacă este o denaturare globală sau interesează anumite funcțiuni ale pepsinei.

Modificările produse de compuși organici

Mai mulți autori semnalează că secreția gastrică este influențată de o serie de substanțe organice, între care și alcaloizii : atropina de exemplu diminuează toate secrețiile (salivară, sudorală) [5] și este antagonistă față de pilocarpină în ceea ce privește secreția pancreatică, precum și antagonistă competitiv față de acetil-colina [6]. De asemenea se arată că combinația oxid-iminică a atropinei este activă în maladiile aparatului digestiv micșorînd dispepsiile hiperclorhidrice [7]. Despre pilocarpină se mai afirmă că ea activează secreția salivară și sudorifică, însă nu mărește diureza sau secreția gastrică ; în schimb activează secreția enzimatică și în general enzimele sucului gastric [8, 9]. De asemenea, alți autori semnalează influența nicotinei asupra digestiei, a colhicinei asupra musculaturii netede și a secrețiilor precum și acțiunea stricninei și chininei asupra secrețiilor digestive.

Nu am găsit date privind influența directă a acestor substanțe asupra pepsinei ca ferment izolat, adică măsura în care ar exista o corelație fizico-chimică in vitro, ceea ce ne-a determinat de altfel la executarea unor încercări în această privință.

Metoda de lucru este aceeași ca și în experiențele precedente cînd se adaugă în soluția de pepsină, cantități crescînde de alcaloid în soluție clorhidrică. Am întrebuințat cantitățile care să corespundă aproximativ cu dozele farmaceutice și dozele toxice, considerînd că doze mai mari nu ar avea semnificația practică urmărită de noi.

În cele ce urmează, din rezultatele obținute cu următoarele substanțe : atropina, pilocarpina, stricnina, chinina, nicotina, colhicina, morfina, novocaina și saponine (tab. 2.) Aprecierile au fost făcute față de martorul în care s-au pus cantități micșorate de soluție de pepsină : 0,1 cm³, 2 cm³, 3 cm³, 4 cm³.

Tabela 2

Substanța	Cantitățile în miligrame și aspectul tubului					
	1 mg	3 mg	5 mg	7 mg	10 mg	Observații
Atropina	—	+	+	++	++	influență slabă
Pilocarpina	+	+	+	+	+	nu
Stricnina	+	+	+.	+.	+.	slab
Chinina	+	+	+	+	+	nu
Nicotina	++	++	++	++	++	influență negativă
Colhicina	+	+	+	+	+	nu
Morfina	+	+	—	—	—	mărește acțiunea
Novocaina	+	+	+	+	+	nu
Saponine	+	+	+	+	+	nu

Martor : I 0,0 +++++ ; II 1,0 ++++ ; III 2,0 +++ ; IV 3,0 ++ ; V 4,0 +

Micșorarea conținutului de pepsină sau inactivarea ei se evidențiază prin creșterea opalescenței de la ++ la +++++ ; iar activarea sau creșterea capacității digestive, se apreciază prin limpezirea mai pronunțată a tuburilor față de tubul martor cu +, adică tuburile capătă un aspect perfect limpede notat cu — .

Din tabela 2 se constată că atropina în cantități foarte mici, pare a avea o acțiune activantă, pe cînd în cantități crescute, în jur de 7 mg, produce o ușoară inactivare. Pilocarpina, chinina, stricnina, colhicina, novocaina și saponinele în cantități pînă la 10 mg/10 cm³ nu influențează pepsina. O ușoară inactivare o produce însă nicotina, fără ca aceasta să crească progresiv. Morfina manifestă o acțiune ușoară de accentuare a digestiei pepsinei in vitro.

Concluzii

Perhidrolul modifică acțiunea digestivă a pepsinei, la un conținut de 15—30 % și nu se schimbă sub 10 %. Modificările ar putea fi urmărite pentru aprecierea mecanismului de acțiune al pepsinei.

Alcaloizii acționează în general prea puțin asupra acțiunii digestive a pepsinei in vitro, în intervalul de concentrație de 1—10 mg/10 cm³, ceea ce înseamnă că nu au o acțiune directă. Modificările slabe observate la atropină, nicotină și morfină nu pot constitui date suficient de evidente pentru concluzii.

Bibliografie

[1] *Bamann E. și Myrbäck K.* : Die Methoden der Fermentforschung 1941, Band II. p. 2016.

[2] *Brockmeyer* : Klinische Wochenschrift, 1924, p. 674

[3] *Rona P. și Ammon* : Biochemische Zeitung, 1881—1927, p. 48

[4] *Cupcea S. și Galea V.* : Acțiunea clorului liber din apă asupra pepsinei. Propuneri pentru o metodă de determinare a clorului din apă și din aerul atmosferic. Rev. Igienă și Microbiologie, nr. 1, 1955, p. 21—27

[5] *Montgomery M. F.* : Amer. J. Physiol. t. 98. p. 35, 1931 B.S.P. t. 39, p. 654, 1932

[6] *Woolley* : Antimetaboliți, 1952

[7] *Surmond și Polonovski* : Bull. Ac. Med. t. 95, p. 370, 1926 ; B.S.P. t. 33, p. 663, 1936

[8] *Ranse J.* : Acta biol. belg. t. 2, 320, 1942 Bulletin analitique, 4—27, 231.

[9] *Vineberg A. și Babkin B.* : Amer. J. Physiol. t. 97 p. 69, 1931 ; B.S.C. t. 53, p. 1656, 1932.

CALCULUL ANALIZELOR VOLUMETRICE INDIRECTE CU AJUTORUL NOMOGRAMELOR

Dr. O. FREHDEN şi *ing. SARA HELLER*

ANALIZA indirectă volumetrică este un caz particular al analizei indirecte. Cele două părţi componente ale unui amestec pot fi determinate printr-o singură titrare.

Stabilirea a două mărimi necunoscute, care de obicei necesită două determinări, este posibilă cu o singură determinare în cazul în care amestecul nu are impurităţi decît în cantităţi neglijabile la calcul şi suma procentelor celor două părţi componente $p_1 + p_2 = 100$.

Astfel de determinări îşi găsesc întrebuinţarea la supravegherea fabricaţiei amestecurilor de doi componenţi precum şi la controlul purităţii anumitor produse finite.

Printre cele mai importante exemple menţionăm amestecurile ce :

1. Anhidrida acetică — acid acetic.
2. Clorat de potasiu — clorură de potasiu.
3. Bromură de amoniu — clorură de amoniu.
4. Sulfatiazol — clorură de sodiu.
5. Carbonat de potasiu — carbonat de sodiu.
6. Acid monocloracetic — acid dicloracetic.
7. Analiza de oleum + acid sulfuric — SO_3 liber.
8. SO_3 — HCl în acid clorosulfonic.
9. Precipitate cu oxichinolină (titrarea bromometrică a oxinei din suma precipitatelor a două metale).

Pentru a putea trasa nomogramele corespunzătoare acestor tipuri de analiză, este necesar să se stabilească o formulă de calcul simplă şi generală care să asigure pe lîngă determinarea nomografică şi o determinare prin calcul uşoară şi exactă. Se notează :

M_1 = greutatea echivalentă a substanţei cu greutate echivalentă mai mare, corespunzătoare normalităţii soluţiei de titrare, în g/ml.

M_2 = greutatea echivalentă a celeilalte substanţe.

p_1 şi p_2 = conţinuturile procentuale ale celor 2 substanţe, în %.

G = substanţa cîntărită pentru o titrare, în g.

V = cantitatea de soluţie folosită la titrare, în ml.

V_1 şi V_2 = cantităţile fictive de soluţie folosită la titrare pentru fiecare din cele două componente ale amestecului.

Valorile M_1 şi M_2 variază cu normalitatea soluţiei de titrare. De exemplu pentru o soluţie 0,1 n

$$M_1 = \frac{(\text{greutatea echivalentă})_1 \times 0{,}1}{1000}$$

iar în cazul unei soluţii 0,05 n este :

$$M_1 = \frac{(\text{greutatea echivalentă})_1 \times 0{,}05}{1000}$$

şi pentru M_2, în mod analog :

$$\text{pentru } 0{,}1\ n\ M_2 = \frac{(\text{greutatea echivalentă})_2 \times 0{,}1}{1000}$$

$$\text{şi pentru } 0{,}05\ n\ M_2 = \frac{(\text{greutate echivalentă})_2 \times 0{,}05}{1000}$$

Din presupunerea că : $p_1 + p_2 = 100$ şi $V_1 + V_2 = V$, rezultă următorul calcul :

Dacă $p = \frac{VM}{G} \times 100$ este formularea pentru o substanţă formată dintr-o singură componentă, atunci pentru un amestec de 2 componenţi se notează :

$$p_1 = \frac{V_1 M_1}{G} \times 100$$

$$p_2 = \frac{V_2 M_2}{G} \times 100$$

făcînd suma

$$p_1 + p_2 = 100 \left(\frac{V_1 M_1}{G} + \frac{V_2 M_2}{G} \right) = 100$$

$$V_1 M_1 + V_2 M_2 = G$$

Se notează :

$$V_2 = V - V_1, \text{ deci}$$

$$V_1 M_1 + (V - V_1) M_2 = G$$

$$V_1 M_1 + V M_2 - V_1 M_2 = G$$

$$V_1 (M_1 - M_2) + V M_2 = G$$

$$V_1 = \frac{G - V M_2}{M_1 - M_2}$$

$$p_1 = \frac{G - V M_2}{M_1 - M_2} \times \frac{M_1}{G} \times 100$$

Printr-un calcul similar se află şi valoarea p_2.

$$V - V_2 = V_1$$

$$(V - V_2)\ M_1 + V_2 M_2 = G$$

$$V M_1 - V_2\ (M_1 - M_2) = G$$

$$V_2 = \frac{V M_1 - G}{M_1 - M_2}$$

$$p_2 = \frac{V M_1 - G}{M_1 - M_2} \times \frac{M_2}{G} \times 100$$

$$p_1 = \left(\frac{100\ G M_1}{G(M_1 - M_2)} \right) - \left(\frac{100\ M_1 M_2}{M_1 - M_2} \right) \frac{V}{G} =$$

$$= \frac{100\ M_1}{M_2 - M_1} - \frac{100\ M_1 M_2 V}{(M_1 - M_2) G}$$

$$p_2 = \frac{100\ M_1 M_2}{M_1 - M_2} \times \frac{M_2}{G} \times 100 = \frac{100\ M_1 M_2}{M_1 - M_2} \times \frac{V}{G} - \frac{100\ M_2}{M_1 - M}$$

Se notează :

$$\frac{100\ M_1}{M_1 - M_2} = a_1 \ ; \ \frac{100\ M_2}{M_1 - M_2} = a_2 ; \frac{100\ M_1 M_2}{M_1 - M_2} = b$$

deci :

$$p_1 = a_1 - b \frac{V}{G} \quad \text{şi} \quad p_2 = b \frac{V}{G} - a_2$$

$$a_1 - a_2 = 100$$

$$a_1 = a_2 + 100$$

Pentru calculul nomografic se mai fac următoarele transformări ale acestei ecuații:

$$p_1 - a_1 = -b\frac{V}{G}$$

$$p_2 + a_2 = b\frac{V}{G}$$

$$z_1 = -b\frac{x}{y}$$

$$z_2 = b\frac{x}{y}$$

Exemple de calcul

Pentru amestecuri de $NH_4Cl + NH_4Br$ cînd titrarea se face cu $AgNO_3$ $n/10$:

$$NH_4Br : p_1 = 220{,}36 - 1{,}1788\frac{V}{G}$$

$$NH_4Cl : p_2 = 1{,}1788\frac{V}{G} - 120{,}36$$

Pentru NaJ + NaCl cînd titrarea se face cu $AgNO_3$ $n/10$:

$$NaJ : p_1 = 163{,}92 - 0{,}9583\frac{V}{G}$$

$$NaCl : p_2 = 0{,}9583\frac{V}{G} - 63{,}92$$

Pentru KJ + NaJ cînd titrarea se face cu $AgNO_3$ $n/10$

$$KJ : p_1 = 1\,031{,}18 - 15{,}4595\frac{V}{G}$$

$$NaJ : p_2 = 15{,}4595\frac{V}{G} - 931{,}18$$

Din aceste ecuații se constată ușor precizia determinărilor care pot fi obținute experimental. De exemplu, pentru cazul unei cîntăriri uzuale de circa 0,4 g la o diferență de titrare de 0,05 cm^3 $AgNO_3$ $n/10$ rezultă pentru amestecul NaJ + NaCl:

$$\Delta P = \frac{0{,}9583 \times 0{,}05}{0{,}4} = 0{,}1198\ \%$$

iar pentru amestecul KJ + NaJ:

$$\Delta P = \frac{15{,}4595 \times 0{,}05}{0{,}4} = 1{,}9324\ \%$$

Pentru ambele componente care se calculează, eroarea este de sens contrar însă are aceeași valoare absolută.

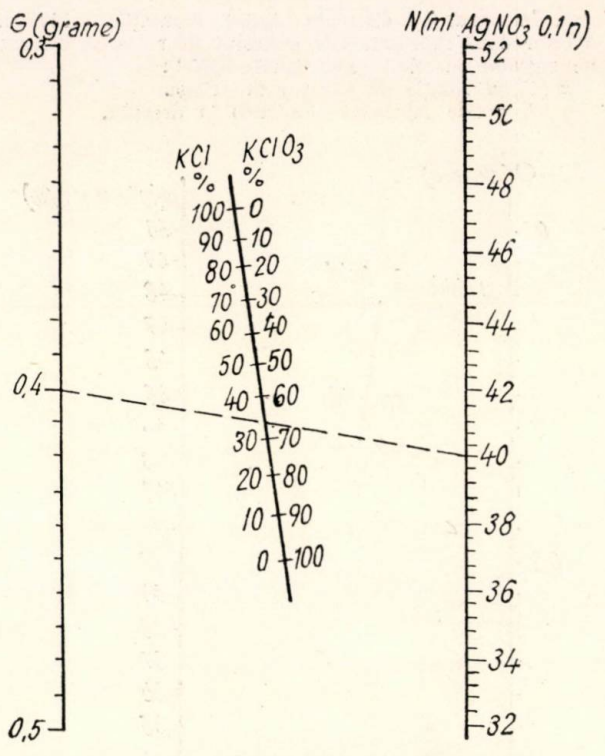
În cazul celui de al doilea exemplu (KJ + NaJ) care constituie un caz nefavorabil, eroarea este de circa 16 ori mai mare decît în primul caz mai favorabil (NaJ + NaCl).

Rezultă că pentru o aceeași eroare de citire ΔV la titrarea a diferite perechi de substanțe, eroarea ΔP a rezultatului final depinde în mod hotărîtor de factorul numeric $M_1M_2/M_1 - M_2$. Cu cît acest factor devine mai mare, cu atît crește eroarea. Creșterea acestui factor depinde atît de creșterea valorilor absolute a celor două greutăți echivalente M_1 și M_2, cît și de scăderea diferenței dintre ele.

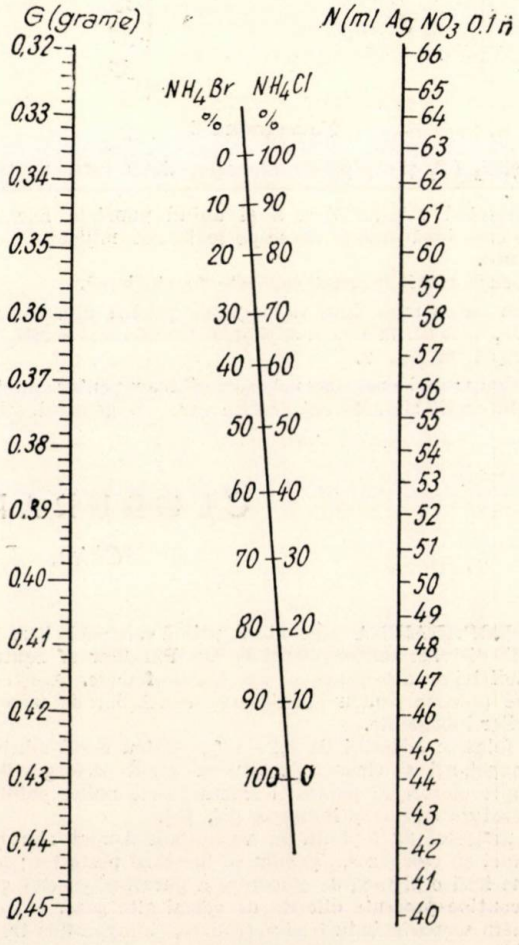
În timp ce în primul caz, se obțin rezultate exacte, chiar și pentru zecimi de procente, în al doilea caz specificat mai sus, executarea calculului este indicată cel mult la procente întregi.

Construcția nomogramelor

În ceea ce privește construcția nomogramelor vom distinge de asemenea două categorii, în funcție de același factor numeric $M_1M_2/M_1 - M_2$ specificat mai sus.



Nomograma 1

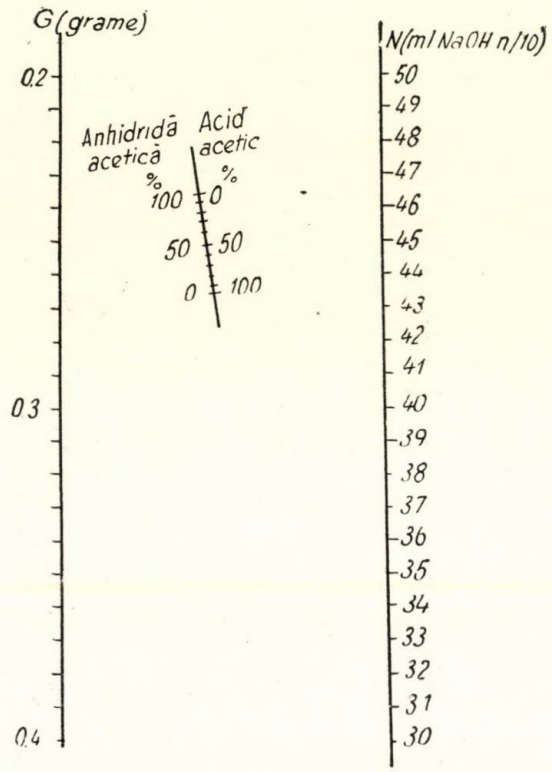


Nomograma 2

1. În cazul că diferența dintre greutățile echivalente a celor două substanțe este suficient de mare, se utilizează nomograme cu cele 3 scale situate astfel :

x (V, ml soluție de titrare) în stînga.

y (G, grame substanță cîntărită) în dreapta.



Nomograma 3

z_1 și z_2 (P_1 și P_2 procentele celor două componente) în mijloc.

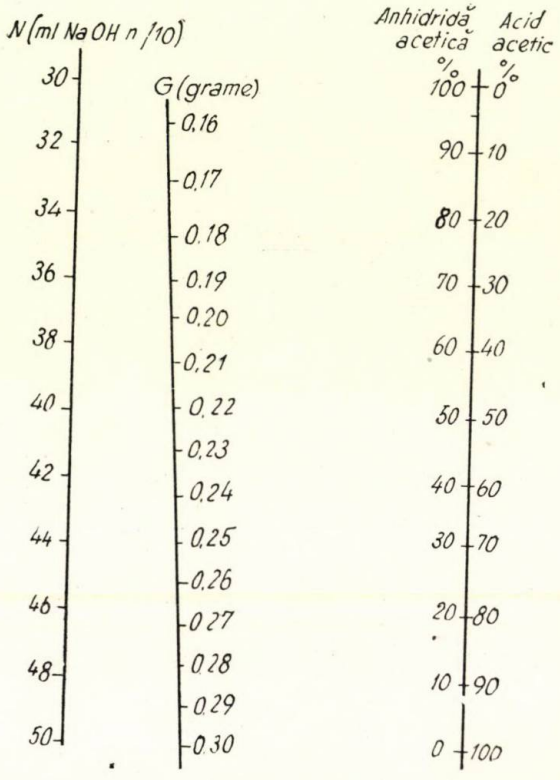
Cunoscînd valorile V și G și unind punctele respective de pe cele două scale se citesc pe scala din mijloc cele două procente.

Precizia citirii în acest caz este foarte bună.

Dăm ca exemple două nomograme pentru amestecuri de $KClO_3$ + KCl, în fig. 1, și pentru amestecuri de NH_4Br + + NH_4Cl în fig. 2.

2. Construind o nomogramă asemănătoare pentru amestecul de acid acetic și anhidridă acetică care au greutăți echivalente apropiate (0,0060 și 0,0051, în cazul titrării cu NaOH 0,1 n) obținem nomograma din fig. 3 care este foarte puțin precisă.

De aceea a fost necesară o schimbare a poziției celor 3 scale și anume : scala x la dreapta, scala y la mijloc și scala



Nomograma 4

z pe care se citesc rezultatele la stînga, obținîndu-se nomograma din fig. 4 care are o precizie foarte bună.

La fel se procedează în cazul tuturor amestecurilor de substanțe cu greutăți echivalente apropiate.

Bibliografie

[1] *Pentkovski N. W.* : Nomografie, 1953

[2] *Fuchs Paul* : Einheitliche Gestaltung indirekter Analysen nach typischen Grundformen Zeitrschrift f. angew. Chemie, 1941 p. 512—516.

[3]***: Manualul Inginerului Chimist, vol. I, Ed. Tehnică, 1954

CLORURAREA PARAFINEI

Chim. ROSITA CHARLES

din ICEP

CLOROPARAFINA este materia primă care stă la baza preparării aditivilor anticongelanți de tip Paraflow și Santopur și a aditivilor detergenți de tip alchilo-fenolic. Acești aditivi se folosesc pentru ameliorarea calităților de ungere a uleiurilor lubrifiante.

Se folosesc adaosuri de 0,2—1 % pentru cazul aditivilor anticongelanți și circa 5 % pentru cazul detergenților.

Despre clorurarea parafinei există foarte multe publicații în literatura străină și indigenă [1], [2].

În articolul de față nu se va insista asupra clorurării parafinei cu clor gazos, așa cum se lucrează peste tot ; se va expune însă o metodă de clorurare a parafinei cu clor gazos care conține procente diferite de aer și alte gaze.

Pentru scopurile industriei petroliere, cloroparafina trebuie să aibă un conținut mediu de 13 % clor, pentru a deservi și fabricarea detergenților și aceea a aditivilor depresanți.

Clorurarea parafinei cu clor gazos se face, trecînd un curent de clor prin masa de parafină încălzită la 90°C. [3].

Timpul de clorurare este de 4—5 ore atunci cînd se lucrează cu un debit de clor de 7·l/h.

În cazul cînd se lucrează cu promotori de clorurare (persulfat de potasiu sau amoniu, peroxid de benzoil sau terțbutil, azodiizobutironitril) timpul de clorurare scade la 2—2,5 ore, cu condiția ca debitul de clor și temperatura să fie menținute constante și aceleeași ca și în cazul clorurării

*) În toate experiențele s-a lucrat cu o cantitate de 200 g parafină comercială, tip C, cu p.t. + 52°C.

fără promotor. În încercările de clorurare cu clor gazos, s-a lucrat cu toți promotorii citați mai sus și s-a observat că azodiizobutironitrilul este superior celorlalți [3].

Datorită unei conjuncturi economice speciale și temporare, s-a pus problema clorurării parafinei cu un clor gazos impurificat cu aer, hidrogen și bioxid de carbon, care provenea de la celulele de electroliză a NaCl, la una din fabricile de clor din R.P.R.

Gazele de clorurare puse la dispoziția noastră sînt acelea care alimentează cele două sobe de fabricare a HCl și au următoarea compoziție medie :

Gazele de alimentare a sobei

	I	II
Clor	63,0 %	86,0 %
CO_2	2,0 %	2,0 %
Aer	31,5 %	8,5 %
H_2	3,5 %	3,5 %

Era interesant în aceste clorurări să se urmărească efectul oxigenului din aerul conținut în gazele de clorurare asupra procesului de clorurare. Se știe că clorul nu are nici o influență asupra unei hidrocarburi, atunci cînd este și oxigenul prezent. Cu alte cuvinte, oxigenul este un inhibitor total de clorurare.

Acest lucru a fost verificat și în experiențele noastre, atît atunci cînd s-a lucrat cu clor cu un conținut de 8,5 % aer, cît și atunci cînd s-a lucrat cu clor cu 31,5 % aer.

Pentru a anula efectul inhibitor al oxigenului din aer s-au făcut încercări de clorurare în prezență de persulfat de potasiu ($S_2O_8K_2$) care este un promotor de clorurare.

Toate experiențele s-au făcut în aceeași aparatură și la aceeași temperatură.

În cursul acestor experiențe s-a dovedit că pentru a se obține o clorurare în timp util, a fost necesar să se mărească debitul gazului de clorurare ; acesta este de 28 l/h, deci de patru ori mai mare ca în cazul folosirii clorului lichid.

În privința promotorului de clorurare, cercetările noastre au condus la următoarele concluzii :

a) Dacă se clorurează parafina cu clor gazos pentru a se reduce timpul de clorurare, concentrația optimă de promotor necesară este de 0,1 — 0,2 %.

b) Dacă se lucrează cu gaze ce conțin 86 % clor și 8,5 % aer, concentrația necesară de promotor ca să se producă reacția de clorurare este de 1 % și durata reacției este de 7 — 8 ore.

c) Dacă se lucrează cu gaze ce conțin 63 % clor și 31,5 %, aer, concentrația necesară de promotor este de 2 % și timpul de reacție de 14 ore.

În cazul *b*) dacă se lucrează cu 2 % promotor nu se observă nici o scurtare a timpului de reacție ; același lucru se observă la aliniatul *c*) dacă se folosește 3 % promotor.

Timpul de reacție a fost stabilit în funcție de introducerea în parafină a unui conținut de clor de 13 %, dozat prin metoda Eschcka. Aparatura folosită în aceste experiențe a fost un balon cu 3 gîturi de 500 cm ^{3}. Prin gîtul central s-a introdus printr-o țeavă de sticlă gazul de clorurare, care în prealabil era trecut prin 3 vase spălătoare cu H_2SO_4 concentrat (pentru uscare) și printr-un flowmetru cu care se măsura debitul gazului. Printr-unul din cele două gîturi laterale se trăgea gazul de clorurare și HCl degajat în reacție, făcîndu-se depresiunea necesară obținerii debitului eficace de gaz. Depresiunea s-a făcut cu ajutorul unui recipient care conținea apă, printr-un sistem de sifonare a apei. În al doilea gît lateral al balonului s-a așezat un termometru pentru controlul temperaturii din vasul de reacție. Balonul a fost încălzit într-o baie de apă menținută la temperatura de 90°C.

Efectul luminii a fost înlăturat prin acoperirea băii de apă cu un capac de lemn.

Toate experiențele s-au făcut în prezența unei plăci de plumb. Aceasta a fost necesar pentru a se experimenta efectul pe care l-ar prezenta eventual plumbul metalic asupra procesului de clorurare, întrucît industrial, se va face clorurarea parafinei în vase plumbuite.

În tabela 1 redăm rezultatele obținute în aceste experiențe de clorurare, în comparație cu datele obținute la clorurarea parafinei cu clor lichefiat. În toate încercările s-a lucrat cu 200 g parafină.

Din examinarea tabelei 1 rezultă că :

— Timpul de reacție este în funcție de concentrația clorului în gazele de clorurare.

— Indiferent dacă se folosește 1 sau 2 % $S_2O_8K_2$ în cazul gazelor care alimentează soba II, timpul de clorurare este același.

— Același lucru se observă și în cazul clorurării cu gazele care alimentează soba I, cînd nu se observă nici o diferență de timp, fie că se lucrează cu 2 % sau cu 3 % promotor.

— Proprietățile fizico-chimice ale parafinelor clorurate cu clor lichid sînt identice cu cele ale parafinelor clorurate cu gaze care conțin pînă la 31 % aer.

Tabela 1

		Clorurare cu clor lichid		Clorurare cu gazele ce alimentează			
				Soba I		Soba II	
Numărul încercării		1	2	3	4	5	6
Compoziția medie a gazului de clorurare	% Clor	100	100	63,0	63,0	86,0	86,0
	% Hidrogen	—	—	3,5	3,5	3,5	3,5
	% Oxigen	—	—	6,3	6,3	1,7	1,7
	% Azot	—	—	25,2	25,2	6,8	6,8
	% Bioxid de carbon	—	—	2,0	2,0	2,0	2,0
Debitul gazului de clorurare, l/h		7	7	28	28	28	28
Durata reacției, minute.		240	240	830	840	475	450
Concentrație promotor folosit, %.		—	—	2	3	1	2
Caracteristicile cloroparafinei obținute	Punct de întărire, metoda galițiană, °C	36	36	37,5	37,5	36,8	37
	Indice de aciditate organică mg KOH/g	0,19	0,25	0,26	0,27	0,25	0,18
	Cifră de saponificare mg KOH/g	3,66	3,74	3,72	3,75	3,75	3,80
	Conținut în clor, % metoda Eschcka	13,4	13,3	12,5	13,62	12,31	12,6

Cele șase șarje de cloroparafină expuse în tabela 1, au fost transformate în aditivi anticongelanți și detergenți. Proprietățile fizico-chimice ale acestora din urmă fiind identice pentru fiecare din cele șase șarje de cloroparafină studiate.

Din articolul de față rezultă că s-a pus la punct o nouă metodă de clorurare a parafinei, cu gaze care conțin pînă la 31 % aer, folosindu-se $S_2O_8K_2$ ca promotor de clorurare. De fapt, rolul persulfatului de potasiu în lucrarea de față este acela de a anihila efectul inhibitor pe care îl are oxigenul n procesul de clorurare.

Cloroparafina astfel obținută este aptă pentru a constitui materia primă pentru sinteza aditivilor necesari industriei noastre petroliere.

Bibliografie

[1] *Bozza Gino, Lucatelli Itala, Sianesi Dario* : La chimica e l'industria vol. 35, apr. 1953, p. 213—223
[2] *Rădulescu G. A.* : Revista Petrol și Gaze, nr. 7, 1955 p. 319.
[3] *** : Raport ICEP · Anticongelanți pentru uleiuri lubrifiante, 1954.

EXTRACTUL DE PORUMB — MATERIE PRIMĂ DE BAZĂ PENTRU INDUSTRIA DE ANTIBIOTICE

Dr. M. MILȘTOC și ing. SALY PĂTRAȘCU

ÎNCĂ din 1941 Moyer și Heatley au atras atenția asupra importanței pe care-l prezintă extractul de porumb ca substrat principal în mediile nutritive necesare microorganismelor producătoare de penicilină. Cercetări ulterioare ale lui Moyer și Coghill (1946) au arătat rolul extractului de porumb în creșterea randamentului în producția penicilinei, în special a penicilinei G. De atunci și pînă astăzi, mediile de cultură din industria acestui antibiotic, cu unele excepții, sînt preparate pe baza acestui substrat care, prin complexitatea sa, mai prezintă și astăzi un obiect de studiu.

Extractul de porumb, sau corn-steep-ul, cum mai este cunoscut în literatură, este un produs care se obține cu ocazia înmuierii porumbului folosit în procesul de fabricație a amidonului. El conține o serie de substanțe solubile în mediu acid la pH = 4 — 4,5 în prezența acizilor sulfuroși și lactic diluați. Valoarea sa nutritivă pentru ciupercile producătoare de antibiotice ca și pentru alte microorganisme ar fi datorită atît hidrolizei substanțelor proteice, cît și produselor de fermentație care iau naștere în timpul înmuierii porumbului.

Din toată această activitate chimică și biochimică rezultă o serie de elemente care s-au dovedit absolut necesare desfășurării ulterioare a unui metabolism complex, din care va rezulta în cele din urmă penicilina.

Astfel, ciuperca găsește în acest extract carbonul și azotul necesar creșterii și dezvoltării sale rapide. De asemenea, ea folosește și acidul lactic care, oxidîndu-se, pune în libertate amoniacul fapt care aduce după sine creșterea pH-ului mediului de cultură, pH ce devine optim pentru biosinteza penicilinei.

Cu această ocazie trebuie să subliniem că fermentația lactică este considerată ca esențială pentru apa de porumb de calitate bună. Această fermentație poate fi favorizată dacă temperatura la care se face înmuirea porumbului este de 48...50°C, deoarece la această temperatură, flora bacteriană de asociație este inhibată în timp ce bacilii lactici, care sînt termofili, găsesc condiții optime pentru a-și exercita acțiunea lor fermentativă.

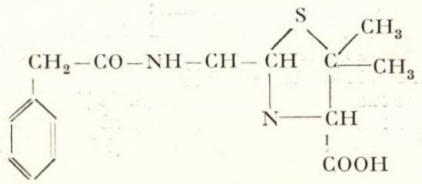
Din acest motiv unii cercetători își îndreaptă lucrările lor spre o fermentație dirijată, adică introducerea în apa de înmuiere a unor bacili lactici cultivați și selecționați în mod special în acest scop.

Acidul lactic, care ia naștere în procesul de fermentație, ajută la solubilizarea proteinelor, acțiune care este completată apoi și de enzimele bacteriene ce le degradează în elemente componente cu o moleculă mai mică.

Din această acțiune combinată, chimică și biologică, rezultă un extract cu un conținut bogat în aminoacizi și polipeptide care reprezintă sursa principală de azot pentru microorganisme.

De aceea, în folosirea extractului de porumb în industria de penicilină, interesează în primul rînd raportul dintre azotul total, hidrații de carbon și acidul lactic. Cu cît se găsește o cantitate mai mică de hidrați de carbon și mai mare de acid lactic, cu atît extractul de porumb este de calitate mai bună, ca un indiciu al desfacerii proteinelor în componente ușor asimilabile pentru microorganisme.

Așa se explică de ce rolul cel mai important din complexul acestui extract a fost atribuit aminoacizilor. Dintre aminoacizii care au putut fi puși în evidență menționăm : alanina, arginina, acidul asparagic, cistina, acidul glutamic, histidina, izoleucina, leucina, lizina, metionina, prolina, tiozina, valina și fenilalanina. Din cercetările efectuate se pare că fenilalanina ar fi sursa pentru grupa benzilică din lanțul lateral al moleculei de penicilină G, pe care ciuperca o asimilează direct din mediul de cultură.



Cercetările au mai arătat însă că toți acești aminoacizi enumerați mai sus, luați în parte, în grup sau în totalitatea lor și introduși în mediu, nu au dat rezultate satisfăcătoare și asemănătoare celor obținute prin folosirea extractului de porumb ca atare. Fără îndoială că aici se găsesc și alte elemente care sînt în relații cu totul deosebite de cele create de noi și care contribuie la randamentele industriale de azi.

La acestea trebuie să adăugăm și conținutul în substanțe minerale care au fost puse în evidență în extract. Așa sînt : potasiul, magneziul, calciul, sulful, cuprul și fosforul.

Acesta din urmă se găsește în special sub formă de fosfați, care au un rol important în sistemul de tamponare al polipeptidelor și aminoacizilor din mediul nutritiv și ajută la asimilarea celorlalte substanțe hrănitoare.

Fabricarea extractului de porumb

În vederea obținerii unui extract de bună calitate este necesar să se țină seama de unele indicații practice cu privire la porumb. Dacă se poate, să se folosească un singur sort de porumb, de preferință sortul „dinte de cal". De asemenea, porumbul folosit trebuie să fie cît mai proaspăt recoltat, uscat natural (la soare), să nu fie depozitat pe ciment și să fie bine aerisit.

Extractul de porumb se obține prin înmuierea porumbului. Aceasta se poate realiza fie prin metoda staționară, fie prin cea în contracurent, după care se face o concentrare.

În metoda de înmuiere staționară se încarcă porumbul într-un bazin umplut în prealabil pînă la 1/3 cu apă sulfuroasă (cu o concentrație de 0,18—0,25 %). Sulfurizarea apei

este absolut necesară deoarece contribuie nu numai la solvirea unor componente din materia primă vegetală, dar împiedecă şi putrezirea extractului de către o serie de germeni, alţii decît bacilii lactici. Pe măsură ce se încarcă bazinul cu porumb se adaugă şi apă sulfuroasă, în aşa fel încît porumbul să fie complet acoperit. După completa încărcare a porumbului, apa se încălzeşte la temperatura de 48....50°C cu ajutorul unui injector sau barbotor. Înmuierea se face timp de 46—50 ore la o circulaţie continuă a apei pînă se obţine o apă de extracţie cu o densitate de 4°Bé.

În înmuierea prin metoda în contracurent apa sulfuroasă proaspăt preparată este adusă în bazine cu boabe înmuiate în prealabil şi conţinînd o cantitate foarte mică de substanţe solubile. Apa este pompată dintr-un bazin într-altul în sens invers încărcării porumbului. Astfel, apa de înmuiere care conţine cantitatea cea mai mare de substanţe solubile va fi în bazinul în care se încarcă porumbul cel mai proaspăt. Apele de extracţie obţinute prin această metodă au o densitate de 7°Bé. Această metodă fiind mai bună, se foloseşte în mod curent şi în industria noastră.

Apele de extracţie obţinute se supun unei concentrări care se face fie la vid (metoda periodică), fie prin vaporizare (metoda continuă). Temperatura de lucru nu trebuie să depăşească 60°C deoarece altfel s-ar putea distruge aminoacizii şi extractul şi-ar pierde din valoarea sa nutritivă. Concentrarea se face pînă ce extractul ajunge la un conţinut de 48—50 % materie uscată.

Desigur că ar fi mult mai uşor de manipulat un extract care s-ar concentra la sec pînă la 95—99 % materie uscată. Acest lucru s-ar putea uşor realiza într-un atomizor. Pînă în prezent însă industria nu a livrat un asemenea extract deoarece se pare că, în această formă, rezultatele obţinute în producţia antibioticelor sînt mai slabe.

Atît în timpul procesului de fabricaţie, cît şi final, extractul de porumb este supus unor analize de control fizico-chimice şi biologice pentru a se asigura un produs de bună calitate.

Un asemenea produs trebuie să îndeplinească o serie de condiţii, dintre care :

1) Să se prezinte ca un lichid dens, netransparent. cu suspensie în formă de fulgi care se pot depune ;

2) Să aibă o culoare galben-maron ;

3) Un miros caracteristic ;

4) Să conţină minimum 48 % substanţă uscată, 12 % azot total, maximum 20 % cenuşă şi 37 % aciditate (în acid lactic).

Din punct de vedere biologic, mediile de cultură preparate trebuie să determine ciuperca să dea o concentraţie de penicilină a cărei valoare medie să fie într-un raport determinat faţă de cea a mediului standard de control.

Îndeplinind aceste condiţii, extractul de porumb obţinut poate fi depozitat în butoaie de fier sau de lemn cît mai bine etanşate şi expediat la fabrica de antibiotice.

Astfel, apa de înmuiere a porumbului de la fabrica de amidon, pînă mai ieri un deşeu neutilizabil, a devenit materie primă de bază în producţia penicilinei şi altor antibiotice.

Bibliografie

[1] *Koffler H., Emerson R. L.* : Journal of Bacteriology, 50, 517, 1945
[2] *Florey* : Antibiotics, 1948, cap. 17—19
[3] *Foster J. W., Woodrouff H. B., Perlman D.* : Journal of Bact. vol 51, 1946
[4] *Perlman D.* : Bulletin of the Torry Botanical, vol. 76, nr. 2, pag. 79—88, 1946
[5] * * * : Revista ICAR, Roma, 1948
[6] *White A. G., Krampitz L. O.* : Archives of Biochemistry, vol. 8 pag. 303, 1945
[7] * * * : Cereal chemistry, 25, 354, 1948
[8] *Ligget R. W.* : Bull. Inst. Pasteur, 45, 829, 1947
[9] *Ligget R. W., Koffler H.* : Bact. rew., 12, 297, 1948
[10] *Ligget R. W., Stanley* : J. Bact., 597, 51, 1946
[11] *Foster* : Chemical activity of fungi., pag. 563
[12] *Watson C. B., Wakely R. D., Williams* : Cereal Chemistry, 28, 105, 1951.
[13] *Levitov* : lecţie ţinută la 15 ianuarie 1951 (stenogramă)
[14] *Weigner R., Stolberg* : Die Stärke, 4, 121, 1952
[15] *Kreuzfeld R.* : Die Stärke, nr. 5, 1953
[16] *Reitter* : Die Stärke, nr. 5, 1953
[17] *Weiss* : Die Stärke, nr. 5, 1953
[18] *Moutner M.* : Die Stärke, nr. 5, 1953
[19] *Popova — Ciumac* : Antibiotiki, nr. 3, 1953
[20] *Greceanu I.* : Material documentar din R. P. Cehoslovacă (Biblioteca ICAB).

CRONICĂ

În cursul anului trecut a avut loc la Moscova o consfătuire unională consacrată automatizării proceselor de producţie în industria chimică. Consfătuirea a fost organizată de Ministerul Industriei de aparate şi mijloace de automatizare al U.R.S.S. în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice. Lucrările consfătuirii au fost deschise de *M.A. Lececiko* ministrul industriei de aparate şi mijloace de automatizare şi de *S. M. Tihomirov*, ministrul industriei chimice. *V.P. Lukin*, locţiitor al ministrului industriei de aparate şi mijloace de automatizare a prezentat referatul : *Căile pentru realizarea planului de automatizare a proceselor de producţie în anii* 1956—1960 *şi măsurile tehnico-organizatorice necesare pentru îndeplinirea lui.*

Dintre celelalte referate prezentate cu prilejul acestei consfătuiri menţionăm următoarele :

M.I. Gabar : *Situaţia automatizării proceselor de producţie în industria chimică.*

N.I. Fest : *Lucrările de cercetări ştiinţifice şi de proiectare a aparatelor speciale pentru industria chimică.*

A. V. Uvarov : *Automatizarea proceselor tehnologice în industria cauciucului sintetic şi a alcoolului sintetic*

G. K. Rulţov : *Automatizarea industriei azotului.*

V.I. Maksiut : *Căile pentru automatizarea industriei sodei şi lucrările Institutului unional pentru industria sodei în domeniul automatizării fabricilor de sodă.*

S. V. Kuznţov : *Automatizarea proceselor de producţie în industria acidului sulfuric şi a superfosfaţilor.*

Consfătuirea a recomandat o serie de măsuri importante în vederea automatizării proceselor de producţie în industria chimică.

* * *

La sfîrşitul lunii ianuarie 1957 începe la A.S.I.T. un curs de cromatografie teoretic şi practic, organizat de grupa de analitică a Secţiei de specialitate Chimie a Filialei A.S.I.T. Bucureşti, cu următoarea tematică :

1. Istoricul cromotagrafiei. Generalităţi.
2. Cromatografia pe hîrtie, o variantă a cromatografiei de repartiţie. Aspecte teoretice.
3. Cromatografia pe hîrtie ca metodă analitică, calitativă şi cantitativă. Exemple.
4. Cîteva aplicaţii ale cromatografiei pe hîrtie în chimia organică şi anorganică.

Proteine	Alcaloizi
Aminoacizi	Coloranţi sintetici
Zaharuri	Produse organice de sinteză
Vitamine	Produse anorganice.

5. Cromatografie cu „fază inversă".
6. Cromatografie pe hîrtie tratată în prealabil.
7. Electroforeza pe hîrtie.
8. Cromatografie de adsorbţie. Aspecte teoretice. Fenomene de adsorbţie şi repartiţie pe coloană.
9. Tehnica separării cromatografice pe coloană.
10. Cîteva aplicaţii ale cromatografiei de adsorbţie pe coloană în chimia organică :

Petrol
Coloranţi sintetici
Zaharuri
Produse vegetale şi animale.

11. Cromatografie în fază gazoasă.
12. Cromatografie prin schimb de ioni. Aspecte teoretice. Aplicaţii.

Înscrierile se fac între 10 şi 20 ianuarie la Filiala A.S.I.T. Bucureşti str. Mihail Eminescu nr. 8.

DOCUMENTARE

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerile indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

UN NOU AGENT DE ELUARE LA SEPARAREA ELEMENTELOR ACTINIDE La separarea elementelor actinide din grupa lantanidelor cu ajutorul schimbătorilor de cationi sintetici, s-a întrebuințat pînă în prezent ca eluant o soluție de lactat de amoniu. Cercetările au arătat că se obțin efecte de separare mai bune la folosirea α-oxi-izo-butiratului de amoniu. Cu ajutorul acestui compus s-a putut separa și identifica elementul 101, mendelevium.

01-1-001

FOLOSIREA METALELOR LICHIDE PENTRU TRANSMITEREA CĂLDURII Metalele lichide vor înlocui apa la transmiterea căldurii în instalațiile nucleare. Cei mai adecvați sînt sodiul metalic și un aliaj sodiu-potasiu, care pot fi întrebuințați la temperaturi de peste 700°C. Avantajul principal al folosirii sodiului este că din cauza tensiunii parțiale joase a vaporilor de sodiu, se poate lucra fără presiune la temperaturi ridicate. Din cauza viscozității reduse, sodiul topit poate fi ușor transportat prin pompare. Sodiul reacționează slab cu raze nucleare. Principalul inconvenient este reactivitatea lui cu apa.

01-1-002

IZOTOPI RADIOACTIVI IN ATMOSFERĂ Conținutul în izotopi radioactivi ai stronțiului în atmosferă a crescut de șase ori în ultimii 2 ani. În această cantitate nu sînt incluși izotopii formați cu ultimele experiențe cu bombe de hidrogen, deoarece aceștia plutesc încă în stratosferă.

Se știe că stronțiul radioactiv este unul dintre izotopii cei mai nocivi din punct de vedere fiziologic.

01-1-003

OZON CONCENTRAT Manipularea ozonului avînd concentrația de 100% a fost considerată pînă în prezent ca foarte periculoasă. S-a putut dovedi însă, că explozibilitatea ozonului 100% lichid sau gazos este cauzată de impurități organice. De aceea oxigenul, care servește la prepararea ozonului, este purificat prin trecerea asupra unui contact de oxid de cupru la 700°C. Prin aceasta, conținutul în compuși organici se reduce la 0,002%.

Ozonul, care iese din generator, se separă de oxigen prin răcire, avînd în vedere că O_3 are un punct de fierbere de — 112°C. Întreaga aparatură se curăță înaintea folosirii cu mare atenție și apoi se trece peste ea ozon de 50%.

Ozonul, sau amestecuri de ozon și oxigen sînt relativ stabile și pot fi manipulate cu siguranță luînd măsurile de precauție necesare. Ozonul concentrat se întrebuințează pentru rachete.

01-1-004

FLUORURI DE FOSFONITRIL Pe cînd clorurile de fosfonitril ($PNCl_2$) sînt bine cunoscute, fluorurile respective nu au fost cunoscute pînă în prezent, deoarece metoda de sinteză a clorurilor de fosfonitril nu poate fi adaptată pentru obținerea fluorurilor de fosfonitril.

Pe baza cercetărilor recente s-a găsit o metodă relativ simplă prin care s-au obținut fluoruri de fosfonitril trimeri și tetrameri din cloruri de fosfonitrili respectivi și fluorsulfinat de potasiu, la temperatură de 120... 125°C:

$$PNCl_2 + 2\ KSO_2F \rightarrow PNF_2 + 2\ KCl + 2\ SO_2$$

gradul de polimerizare al fosfonitrilului rămînînd neschimbat.

Fluorurile de fosfonitril obținute sînt substanțe solide, incolore, cristaline și volatile la temperatura camerei. Prin încălzire în autoclavă la 350°C, timp de 15 ore $(PNF_2)_3$ se transformă în cauciucul fosfonitril fluoruric, similar cauciucului fosfonitril cloruric. Prin hidroliza compusului tetramer se formează ca produs primar, acidul $[PN(OH)_2]_4.2H_2O$.

01-1-005

PROPRIETĂȚILE PERHIDROLULUI CONCENTRAT Perhidrolul 90% are un punct de congelare de — 11°C, pe cînd produsul, avînd o concentrație de 60% are un punct eutectic cu apa de —54°C. Apa oxigenată avînd concentrația de peste 52% corodează fierul și oțelul. Produsul de o concentrație de 90% are un $pH = 0{,}1$, față de peroxidul de 80%, care are un $pH = 1{,}0$. Substanțele combustibile se aprind în contact cu perhidrol concentrat, este însă de remarcat că țesături poliacrilinitrilice și terilenice sînt excepții și nu sînt atacate deloc de H_2O_2. La înmagazinarea perhidrolului în butoaie curate se poate observa o pierdere de concentrație de cel mult 1-2%. Pentru transport se întrebuințează vagoane cisterne cu o capacitate de pînă la 30 t, construite din aluminiu. Perhidrolul concentrat este exploziv numai în cazul cînd conține multe impurități, sau dacă este amorsat.

01-1-006

NOI IZOTOPI AI STANIULUI Noi izotopi ai staniului cu perioade de înjumătățire scurte au fost descoperiți în produsele de fisiune ale reactoarelor nucleare. Aceștia au greutățile moleculare 130, 131 și 132, toți trei avînd perioada de înjumătățire în jurul de 3 minute. Pentru izolarea acestor izotopi s-a elaborat o metodă, care poate fi executată în 45 secunde: staniul se extrage din amestecul de produse de fisiune, sub formă de sare complexă cu ditizonă cu ajutorul tetraclorurei de carbon, dintr-o soluție de acid tartric, iar stibiul care rezultă la transformarea radioactivă a staniului se elimină incontinuu cu o soluție tamponată de tartrat.

Izotopul de staniu cu greutatea atomică 132 prezintă un interes teoretic deosebit, din cauza numărului mare de neutroni conținuți în nucleul, care depășește cu 8 numărul neutronilor din staniu stabil, cu greutatea atomică 124.

01-1-007

PURIFICAREA GAZELOR S-au examinat posibilitățile de folosire a diverselor metale și aliaje la purificarea gazelor nobile sau inerte ca de exemplu argon și azot. La eliminarea oxigenului și azotului din argon, au fost obținute rezultate bune prin folosirea metalelor alcaline, a aliajelor calciu-magneziu și a lantanului, toriului și a zirconiului. Azotul și oxigenul se pot elimina din argon prin folosirea cuprului, ceriului și uraniului. Cele mai eficace au fost bariu și aliajele calciu-magneziu, care la temperaturi joase elimină complet și repede oxigenul și azotul din gaze nobile.

01-1-008

UTILIZAREA ARGONULUI Producţia anuală de argon în S. U. A. a crescut din 1950 pînă în prezent, de la 2 000 000 m^3 la 7 500 000 m^3, devenind un produs industrial foarte important. Argonul se întrebuinţează ca gaz inert, mai ales pentru următoarele scopuri: pentru tăierea şi formarea metalelor neferoase cu ajutorul unui arc voltaic, folosind un electrod, de wolfram, celălalt electrod fiind format chiar din obiectul de prelucrat; la sudarea electrică a oţelului, aluminiului şi a magneziului; la fabricarea şi prelucrarea titanului şi la fabricarea becurilor electrice şi a tuburilor electronice. La unele întrebuinţări folosirea argonului în loc de heliu este preferat de consumatori.

Metoda de tăiere a metalelor neferoase cu ajutorul unui amestec de argon şi hidrogen (metoda „Heliarc'") este foarte economică şi rapidă. Se crede că această metodă va fi tot atît de importantă la tăierea metalelor neferoase, cum este tăierea cu oxigen la prelucrarea oţelului.

Aproximativ 70 % din producţia argonului se consumă la sudarea electrică a metalelor. La această metodă argonul iese din duze aşezate sub formă de inel în jurul electrodului şi învelește acesta, eliminînd aerul de la locul de sudare. Un mare avantaj îl constituie faptul, că nu este nevoie de decapant şi astfel nu se formează nici zgură.

La fabricarea titanului metalic se consumă la fiecare kg metal 0,07 m^3 argon, deoarece folosirea unei atmosfere inerte este neapărat necesară, avînd în vedere că titanul reacţionează atît cu oxigen, cît şi cu azot. Actualmente industria titanului consumă aproximativ 5 % din producţia de argon.

7 % din producţie se întrebuinţează la umplerea tuburilor electronice, a becurilor electrice şi a lămpilor de fluorescenţă. Aci argonul se foloseşte în amestec cu azot, pentru a diminua ionizarea argonului, care ar putea cauza un scurt circuit.

Industria de prelucrare a zirconiului, wolframului şi a cuprului este, de asemenea, un consumator important al argonului. Se crede că producţia de argon va creşte în anul 1956 pînă la 20 000 000 m^3.

01-1-009

OBŢINEREA CARBONULUI PUR PENTRU REACTORI NUCLEARI S-a obţinut un carbon de o puritate suficientă pentru a fi folosit în reactori nucleari prin cracarea unui gaz metan, rezultat de la sinteza amoniacului. Gazul a fost purificat peste cărbune activat şi într-un filtru Cottrell. Cracarea a fost executată la 1500...1600°C într-un tub de grafit, încălzit prin inducţie. Amestecul a fost răcit într-un condensator de aluminiu. S-a obţinut un randament de 70 % în carbon. Carbonul pulverizat a fost brichetat cu o soluţie de caramel în alcool metilic şi brichetele au fost arse, într-un curent de metaln, la 800°C.

01-1-010

STABILIZAREA TRIOXIDULUI DE SULF CU COMPUŞI DE SILICIU Trioxidul de sulf lichid, sau oleum cu un conţinut ridicat în trioxid de sulf se polimerizează uşor la depozitare, la temperatura camerei. Polimerizarea poate fi întîrziată printr-un adaos mic de tetrametil silicat $(CH_3O)_4Si$; sau $Cl_3Si.O.SiCl_3$, $CH_3.Si.Cl_3$ sau compuşi similari.

Trioxid de sulf proaspăt distilat a fost amestecat cu 0,05 % $(CH_3)_4Si$ şi apoi a fost ţinut la 0°C, încălzit în anumite intervale din nou la temperatura camerei. După 9 cicluri de răcire-încălzire, care au avut loc într-un interval de 8 săptămîni, s-a format numai 1 % polimer.

01-1-011

PREPARAREA BIOXIDULUI DE CLOR Printr-o modificare a vechiului procedeu Mathieson s-a putut obţine bioxid de clor cu un randament 97 %, în loc de 90 % cît a fost pînă în prezent. Reacţia de formare a bioxidului de clor este următoarea:

$$2NaClO_3 + 5SO_2 + 4H_2O \rightarrow 2ClO_2 + NaHSO_4$$

Această reacţie principală a fost însă parţial înlocuită pînă în prezent cu două reacţii secundare:

$$2NaClO_3 + 5SO_2 + 4H_2O \rightarrow Cl_2 + NaHSO_4 + 3H_2SO_4 \text{ şi}$$
$$NaClO_3 + 3SO_2 + 3H_2O \rightarrow NaCl + 3H_2SO_4$$

care nu mai au loc la noul procedeu.

Prepararea bioxidului de clor are loc în modul următor: în reactor se introduce o soluţie apoasă de clorat de sodiu şi apoi se adaugă acid sulfuric într-o cantitate, care asigură o concentraţie de 4 — 4,5 molară. Se mai adaugă o soluţie de clorură de sodiu necesară obţinerii concentraţiei de 0,05 — 0,25 molară. În soluţie se introduce un amestec de bioxid de sulf şi aer, cu un conţinut de 10 % SO_2. Soluţia epuizată iese din reactor printr-un preaplin în sistemul de recuperare, sau de înlăturare, iar bioxidul de clor format este eliminat din reactor în formă diluată, cu ajutorul aerului folosit la diluarea bioxidului de sulf introdus în reactor.

Bioxidul de clor se poate absoarbe în apă rece de 4...5°C. Se formează o soluţie cu un conţinut pînă la 8 g/l ClO_2, care poate fi stocată şi utilizată pentru înălbire fără nici un pericol.

Gazul care iese din reactor, are o presiune parţială de 100-150 mm, relativ la ClO_2.

Reacţia de formare a bioxidului de clor este exotermă. Temperatura optimă a reacţiei este 37...38°C, care se menţine prin răcire.

01-1-012

FABRICAREA SULFURII DE SODIU Na_2S din Na_2SO_4 se obţine prin reducerea acestuia din urmă printr-un reductor gazos în stare fluidizată.

În spaţiul de reacţie umplut cu particule de sulfură se introduce Na_2SO_4 cu o viteză care să asigure o concentraţie de sulfat în strat de ordinul a 10 % în greutate (de preferat $\leqslant$ 5 %).

Concomitent, din cuptor se îndepărtează o cantitate corespunzătoare de sulfură.

Drept reducător serveşte hidrogenul utilizat în amestec cu azotul.

O asemenea schemă, asigurînd neaglomerarea particulelor, permite de a duce procesul la o temperatură constantă şi optimă de 675...750°C (în funcţie de natura catalizatorului, de ex. $Na_2C_2O_4$).

01-1-013

PROCEDEU DE CONCENTRARE A SOLUŢIILOR DILUATE DE ACIZI CU TEMPERATURA DE FIERBERE INALTĂ, DE EX. ACID SULFURIC ŞI ACID FOSFORIC Acizi diluaţi, cu temperatura de fierbere înaltă (de ex. soluţiile de filare din industria fibrelor artificiale, sau H_3PO_4 ce se formează la obţinerea prin metoda extracţiei) sînt concentrate cu gaze fierbinţi prin contact direct între aceste gaze şi acizii care se scurg sub formă de film (peliculă) pe o suprafaţă verticală din cărbune sau grafit, rezistent la medii agresive. Crusta formată nu împiedică mersul procesului. Aparatul este format din unul sau mai multe blocuri masive din grafit sau cărbune, dispuse unul deasupra celuilalt, rezistente la medii agresive, prevăzute cu canale verticale. Acidul se scurge pe pereţii canalelor şi este scurs la partea inferioară a aparatului. Gazele calde se ridică de jos şi sînt aspirate la partea superioară a aparatului împreună cu vaporii de apă formaţi. Pentru micşorarea rezistenţei mişcării gazelor, datorită creşterii volumului vaporilor şi gazelor pe măsura mişcării de jos în sus, secţiunea canalelor la elementele superioare ale evaporatorului trebuie să fie mai mare decît la cele inferioare.

01-1-014

PREVENIREA FORMĂRII CRUSTEI LA EVAPORAREA ŞI CONCENTRAREA APEI DE MARE ŞI A SARAMUREI Se propune un procedeu de evaporare a leşiilor reziduale, conţinînd (în g/l): $CaSO_4$ 1,1; $CaCl_2$ 120 şi NaCl 50, obţinute la fabricarea sodei prin procedeul amoniacal.

Soluţia este preîncălzită într-un vas închis, dispus cu 7 m sub evaporator, pînă la temperatura de 75°C, care depăşeşte

temperatura de fierbere (72°C la 560 mm col Hg) a lichidului în evaporator.

La trecerea soluției în evaporator, care este umplut cu calcar granulat, presiunea scade și $CaSO_4$ se precipită pe calcar sau se separă sub formă de suspensie.

Soluția este reciclată în primul evaporator și procesul se repetă pînă la o concentrație de $CaCl_2$ de 165 g/l.

01-1-015

REDUCEREA SULFATULUI DE MAGNEZIU CU METAN Se trece CH_4 peste $MgSO_4$ într-un cuptor, unde acesta este redus după următoarea reacție :

$$4\ MgSO_4 + CH_4 \rightarrow 4\ MgO + 4\ SO_2 + CO_2 + 2H_2O.$$

A fost utilizat $MgSO_4$ anhidru cu o granulație de 0,2 — 0,6 mm și gaz natural, conținînd 97, 83 % CH_4.

Reducerea începe la 710 ± 10°C. Produsele de reducere sînt : MgO, SO_2, S_2, H_2S, CS_2. Proporția dintre ele depinde de condițiile reducerii — în special de temperatură.

Consumul de CH_4 depinde de viteza de trecere a gazului.

S-a tras concluzia că, cu ajutorul metanului se poate reduce complet $MgSO_4$ pînă la MgO la 750...950°C. În funcție de relația dintre temperatură și viteza gazului, procesul poate fi dus astfel ca să se obțină în special fie SO_2, fie produse de reducere mai completă : S, CS_2, H_2S.

01-1-016

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA CARBONATULUI DE CALCIU PERFECT ALB Din leșii sau suspensii de $Ca(OH)_2$ conținînd cantități mari de compuși de Mn, se precipită $CaCO_3$ cu ajutorul CO_2 în prezența hidrazinei sau hidroxilaminei.

Albirea are loc datorită formării lui $MnCO_3$ alb și, parțial, datorită formării compușilor solubili de Mn.

Cea mai rațională este adăogarea reducătorului la sfîrșitul carbonatării în soluție neutră sau carbonică.

01-1-017

PROCEDEU DE OBȚINERE A CLORULUI Clorul se obține din cloruri sau HCl (gazos) prin acțiunea unui exces de HNO_3 după reacțiile :

$$HCl + HNO_3 \rightarrow \tfrac{1}{2}\ Cl_2 + NO_2 + H_2O$$

sau

$$NaCl + 2HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + \tfrac{1}{2}\ Cl_2 + NO_2 + H_2O$$

prin încălzirea masei de reacție pînă la fierbere.

Amestecul de gaze-vapori, format în special din Cl_2, oxizi de azot, HNO_3 și apă, este trecut de jos în sus printr-o coloană, în care se scurge în contracurent H_2SO_4 concentrat pentru legarea apei și distrugerea NOCl. Apoi amestecul este încălzit la fierbere pentru distrugerea acidului nitrozilsulfuric.

După aceasta, amestecul fierbinte de gaze-vapori, format din oxizi de azot, Cl_2 și HNO_3, sau este trecut printr-un deflegmator și un răcitor, de unde HNO_3 conc. este prelevat și introdus din nou în circuit, sau este răcit și tratat cu HNO_3 de 55—65 % proaspăt pentru denitrarea nitrozei separate. În acest caz, oxizii de azot sînt transformați în HNO_3, care este din nou introdus în circuit. Înainte de reacție, HNO_3 este preîncălzit cu amestecul de gaz-vapori din coloana de contracurent.

01-1-018

CATALIZATOR PENTRU OXIDAREA AMONIACULUI Catalizatorul pentru oxidarea NH_3 propus, constînd din Pt sau un aliaj al acestuia, cu alte metale, în special din grupa Pt (de preferință cu Rh) se deosebește prin faptul că el este placat (de preferință electrolitic) cu un strat subțire și uniform de Pt pură.

Greutatea stratului de acoperire este de 0,1—1 % din greutatea catalizatorului. Pe un asemenea catalizator NH_3 se aprindemai ușor și catalizatorul atinge mai repede activitatea maximă decît catalizatorul din aliaj de Pt-Rh.

01-1-019

PREVIZIUNEA CREĂRII A 7 ELEMENTE NOI Dr. G. T. Seaborg de la Universitatea din California a anunțat recent, că în următorii 5—15 ani va fi posibilă crearea unor elemente noi, cu numerele atomice 102—108. În acest scop sînt în curs de construcție instalații speciale, avînd energie de 9 miliarde eV, numită „hilac", producînd niște acceleratori liniari de particule în stare să imprime nucleelor o accelerație puternică, similară aceleia a nucleelor de greutate atomică 20.

Prin proiectarea unor asemenea nuclee, contra nucleelor de atomi grei, de exemplu de uraniu, ar trebui, după Seaborg, să se creeze noi elemente mai grele.

După cum se știe, folosind particulele atomice mai ușoare a fost posibilă crearea diferitelor elemente, ca de exemplu, elementul 101, care a fost creat în primele luni ale anului trecut.

Aceste noi elemente mai grele, vor reprezenta o perfecționare și o lărgire a cunoștințelor științifice asupra structurii atomice a materiei.

01-1-020

SEPARAREA IZOTOPILOR DE URANIU De curînd la universitatea din Marburg (Germania) a fost pusă la punct o metodă relativ economică pentru separarea izotopilor de uraniu. După acest procedeu se trece hexafluorură de uraniu, gazoasă, la presiune înaltă și cu viteza ultrasunetului prin instalații speciale. Partea mai ușoară tinde să se acumuleze în părțile laterale ale curentului gazos, în timp ce părțile mai grele se reunesc la centru.

Se pare că costul montării și funcționării instalației pentru noua metodă de separare de izotopi ai uraniului reprezintă a treia parte din cheltuielile procedeului clasic.

01-1-021

FABRICAREA ȘI PROPRIETĂȚILE GRAFITULUI FOLOSIT IN INDUSTRIA NUCLEARĂ. Grafitul se întrebuințează în reactoare nucleare pe de o parte din cauză că este un bun moderator, pe de altă parte din cauza secțiunii mici de captare a neutronilor. Insușirea de moderator este cauzată prin greutatea atomică joasă a grafitului. La fiecare ciocnire dintre un neutron rapid și un nucleu de carbon, neutronul pierde o a 0,158 -a parte din energia lui. Secția de captare de neutroni a grafitului se cifrează la $0{,}0032 \pm 0{,}0002 \times 10^{-24} cm^2$, ceea ce înseamnă că un neutron poate să traverseze un drum de 32 m în grafit, fără a fi captat.

La fabricarea grafitului pentru scopuri nucleare se pot folosi drept materii prime cocs de petrol, funingine, antracit, cocs de smoală, grafit natural, mangal etc. Funinginea este în special foarte indicată la fabricarea grafitului.

Materia primă destinată fabricării grafitului este supusă întîi unei coaceri pînă la 750°C, apoi unei impregnări cu smoală, pentru mărirea densității și înfine urmează grafitarea, care durează 3—4 zile, la temperatura de 2600 ...3000°C. Răcirea barelor de grafit durează aproximativ 2 săptămîni. Grafitul astfel obținut se purifică la temperatura de 2500°C cu un amestec de clor și fluor. Grafitul extra pur obținut, conține mai puțin de 20 părți cenușă pe milion, rezistența specifică fiind mărită de 5 ori și conductibilitatea termică de 25 ori. Concomitent dilatarea termică este micșorată la jumătate și rezistența la tracțiune cu 20 %.

În privința structurii cristaline, prin examinare cu raze Roentgen s-a putut constata că aceasta este aproape perfectă, dacă încălzirea a avut loc la 3000°C, fără a putea atinge însă cristalinitatea grafitlui natural.

Presiunea de vapori a grafitului este la 2500°C de $5{,}10^{-6}$ at, punctul de sublimare la temperatura obișnuită este de peste 4400°K. La topire la 4000°K temperatură, și la presiune de

105 at, într-o atmosferă de argon, rezultă un grafit cu structură cristalină aproape perfectă, cu o densitate ridicată, fiind foarte pur.

Cristalele de grafit sînt foarte anizotrope. Paralel cu planul de cristalizare, rezistența electrică specifică a grafitului, la temperatura camerei, este de 5.10^{-5} Ω cm și de 100 pînă la 1000 ori mai mult perpendiculară la această direcție. Rezistența variază foarte mult în funcție de temperatură la grafituri de diverse proveniențe. Grafitul este un semiconductor.

Proprietățile mecanice ale grafitului variază foarte mult în funcție de metoda de fabricație utilizată. Este de remarcat că rezistența mecanică a grafitului crește paralel cu creșterea temperaturii atingînd valori de 50 pînă la 100 ori mai ridicate la 2500°C, la solicitări de scurtă durată, decît la temperatura camerei.

Din punct de vedere chimic grafitul nu reacționează cu majoritatea agenților chimici. Grafitul reacționează cu următoarele metale, sub formare de carburi: molibden, vanadiu, crom, nichel, titan, zirconiu și cu elementele bor și siliciul.

01-1-022

Chimie Organică

SEPARAREA PICOLINELOR DIN BAZE PIRIDINICE Picolinele pot fi separate din bazele piridinice cu randamente bune, prin precipitarea consecutivă cu acizi organici. Din bazele piridinice cu p. f. 142...145°C se poate precipita 2,6 lutidină sub forma de ftalat (p.t. 119°C). Aceasta se descompune cu amoniac, obținîndu-se 2,6 lutidină. Din bazele rămase se precipită apoi 4-picolina sub formă de salicilat, din care baza liberă se obține, de aseme ea, prin tratare cu amoniac. Salicilatul de 3-picolină, care senformează concomitent, rămîne în leșia-mumă, din care poate să fie obținut, de asemenea, cu ajutorul amoniacului.

01-2-001

SINTEZA ACIZILOR CARBOXILICI DIN OLEFINE, OXID DE CARBON ȘI APĂ. Pînă în prezent s-au cunoscut două căi principale pentru obținerea acizilor carboxilici din olefine cu oxid de carbon și apă. După metoda Du Pont, se lucrează cu un catalizator precipitat pe un suport, la temperaturi de 100...350°C și la presiuni de 500—1 000 at, în faza lichidă, sau gazoasă. După metoda BASF se întrebuințează drept catalizator carbonil de nichel în amestec cu iodură de nichel, la 200...300°C și la presiuni de CO pînă la 100—300 at. Ambele procedee sînt dificile din punct de vedere tehnic.

Noul procedeu lucrează în condiții mai blînde, la temperaturi de 0...30°C și la presiuni de 30—100 at și chiar în unele cazuri fără presiune. Se întrebuințează catalizatori acizi, introducînd întîi în moleculă oxidul de carbon, în absența apei, adăugînd apoi ulterior apa necesară reacției.

Drept catalizatori se întrebuințează mai ales acid sulfuric concentrat (96 %) și compuși complecși acizi ai fluorurei de bor. Se pot folosi ca materie primă olefine cu catene lungi sau scurte, lineare sau ramificate, precum și ciclohexan, ciclooctan, camfen, etc. Olefinele nu trebuie să fie purificate și pot fi folosite și în amestec cu hidrocarburi parafinice, așa cum rezultă la diferite procedee tehnice. Foarte ușor reacționează produsele de polimerizare de tipul tetrapropilenei, respectiv a di-și tri izobutilenei. Din acidul oleic se poate obține un acid dicarbonic cu 19 atomi de carbon.

În loc de oxid de carbon se pot folosi și amestecuri, ca de exemplu gaz de sinteză. Acidul formic poate fi, de asemenea, folosit ca izvor de CO la sinteza acizilor carboxilici, dacă acesta se picură în acid sulfuric concentrat, în amestec cu olefine. Această metodă poate fi executată în laborator, la presiune normală. Acizii organici, obținuți după metoda de mai sus, au catene ramificate la atomul de carbon vecin cu grupa carboxilică.

01-2-002

SINTEZA ACIDULUI *m*-FENILENDIAMIN TETRAACETIC ȘI A UNUI SCHIMBĂTOR DE IONI NOU Pe cînd la încercări de a obține acizi *N*-poliacetici din *o*-fenilendiamină, cu acid monocloracetic nu au reușit, din cauza formării compușilor chinoxalinici, s-a putut sintetiza din *m*-fenilendiamină acidul *m*-fenildiamin tetraacetic cu randamente bune. 18 g dihidroclorură de *m*-fenilendiamină se introduc într-o soluție de 50 g acid monocloracetic neutralizat în prealabil la rece, cu hidroxid de sodiu 20 %. La soluția încălzită pe baie de apă se adaugă, dintr-o biuretă 24 g hidroxid de sodiu (0,6 moli), sub forma unei soluții concentrate, încet, astfel că soluția să fie în tot cursul reacției aproximativ neutră. După terminarea reacției (cca 1/2 oră) se mai încălzește timp de 15 minute și i se adaugă masei de reacție 60 g acid clorhidric 25 %. Acidul *m*-fenilendiamin tetraacetic se precipită sub formă de masă cristalină, se spală cu apă rece și se recristalizează de mai multe ori din apă. Randamentul este cca 70 % din cel teoretic. Acest acid poate funcționa ca un complexon.

Din acest complexon a fost sintetizat un nou schimbător de ioni, care poate fi folosit la separarea selectivă a diverșilor cationi.

Rășina a fost preparată în modul următor: 3,4 g acid *m*-fenilendiamin tetraacetic a fost dizolvat la rece într-o soluție de 2 g hidroxid de sodiu în 8 ml apă. În această soluție s-au dizolvat apoi 4 g rezorcină și i s-au adăugat 6 g formaldehidă 35 %. Amestecul de reacție a fost încălzit pe baie de apă după un repaus de 1 oră pînă la gelificare. Masa a fost agitată în timpul gelificării, în vederea obținerii unui produs granulat. Granulele au fost uscate timp de 2 ore la 70°C.

Pe baza conținutului în azot s-a calculat că rășina conține 22—26 % acid *m*-fenilendiamin tetraacetic. Produsul a fost stabil și capacitatea de schimb a rămas constantă în timpul utilizării.

01-2-003

FOLOSIREA NEOPENTILGLICOLULUI Neopentilglicolul are o structură simetrică, conținînd două grupe hidroxilice foarte reactive și două grupe metil laterale. Folosit pentru obținerea rășinilor poliesterice, rezistența lor mecanică, rezistența termică și la hidroliză este mult îmbunătățită. Aceste rezistențe sînt păstrate și în mase plastice poliure tanice obținute din rășini poliesterice respective.

Neopentilglicolul poate fi utilizat și ca materie primă pentru plastifianți.

01-2-004

OBȚINEREA ACIDULUI ADIPIC Acidul adipic poate fi obținut prin carbonilarea 1,4-butandiolului, în prezența unui catalizator, conținînd 80—95 % nichel iar restul fier, cobalt, crom, mangan sau un amestdi din aceste metale. Drept promotori se recomandă adăugarea bismutului metalic, compuși de bismut și în special iodură de bismut și cantități mici de carbonili metalici. Ca activator se întrebuințează iodul ca atare, sau sub formă de compuși de iod. Catalizatorul se întrebuințează sub formă de particule cu un diametru de sub 5 mm .Se lucrează la 200...250°C și la presiuni de 100—1 000 at. Ca agent de carbonilare se preferă folosirea oxidului de carbon pur, însă se pot folosi și amestecuri cu un conținut de peste 50 % în oxid de carbon. Drept solvent, care este necesar, poate servi și chiar 1,4-butandiolul, adăugat în exces. Rezultă un produs de reacție, care conține pe lîngă acidul adipic, o cantitate mică de acizi bibazici izomeri, în special α, α-dimetil succinic, precum și acid valeric și valerolactonă.

Drept exemplu servește următoarea prescripție de lucru: 10 părți dintr-un aliaj, conținînd 95 % nichel și 5 % cobalt, 125 părți 1,4-butandiol, 2 părți iod, 1 parte iodură de amoniu și 0,2 părți bismut pulverizat reacționează la o presiune de 200 at timp de 24 ore cu oxid de carbon. După fracționarea amestecului de reacție s-a putut constata că 44% din 1,4-butandiol a fost transformat în acid adipic, 7 % a dat acizi bibazici izomeri, 16 % a format acid valeric și valerolactonă, iar 32 % a rezultat ca produs de dehidrogenare a 1,4-butandiolului, tetrahidrofuran.

01-2-005

CATALIZA ORGANICĂ CU AJUTORUL SCHIMBĂTORILOR DE IONI Folosirea schimbătorilor de ioni sintetici, drept catalizatori în locul acizilor minerali şi al bazelor anorganice prezintă o serie de avantaje importante în sinteza organică. Acestea sînt : separarea rapidă şi uşoară a catalizatorului de masa de reacţie, printr-o simplă decantare şi filtrare, fără a avea nevoie de neutralizare ; evitarea reacţiilor secundare şi a rezinificărilor la compuşi chimici, care sînt sensibili la acizi şi alcali tari şi în sfîrşit, posibilitatea de recirculare a răşinilor schimbătoare de ioni.

La reacţii catalitice care sînt executate în prezenţa schimbătorilor de ioni, sînt posibile trei metode principiale de lucru şi anume :

1) Amestecul de reacţie trece printr-o coloană umplută cu schimbători de ioni. Coloana poate fi încălzită cu ajutorul unei cămăşi exterioare.

2) Amestecul de reacţie se distilă printr-un aparat, de tip Soxhlet, umplut cu schimbători de ioni. Compuşii nereacţionaţi se reciclează.

3) Schimbătorul de ioni se adaugă la amestecul de reacţie supus agitării.

Schimbătorii de ioni cu grupe sulfoacide pot fi folosiţi cu succes la esterificări. O nouă întrebuinţare foarte interesantă o constituie esterificarea în fază lichidă a olefinelor cu acizi organici, în prezenţa schimbătorilor de ioni.

Schimbătorii de ioni sînt de multe ori superiori acizilor minerali la hidroliza esterilor, din punct de vedere al vitezei de reacţie. La hidroliza unui amestec de compuşi cu greutăţi moleculare mici şi mari, schimbătorii de ioni pot acţiona selectiv neavînd nici un efect asupra compuşilor macromoleculari (esteri poliviniilici, glicogen etc), deoarece aceştia din cauza dimensiunilor moleculare nu pot intra în reţeaua spaţială a răşinei şi astfel nu au un contact suficient de intim cu grupele funcţionale active ale răşinii.

Substanţe proteice şi polizaharide pot fi, de asemenea, hidrolizate cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

Prin folosirea schimbătorilor de ioni sub formă hidroxilică, sau în anumite cazuri sub formă de cianură, se pot executa reacţii de aldolizare şi crotonizare a aldehidelor şi a cetonelor. Astfel s-a putut condensa furfurolul, în prezenţa unui schimbător de tip amino polistiren cvaternar, cu ciclopentanonă, cicloheptanonă, naftil-metilcetonă etc. Prin folosirea răşinei Dowex 1, sau a Amberlitei IRA 400 s-a putut executa sinteza continuă a diaceton alcoolului din acetonă.

Formarea eterilor din alcoolii C_3 — C_{12} poate fi catalizată cu randamente bune, cu ajutorul schimbătorilor de ioni. În prezenţa schimbătorilor tari acizii, se poate obţine dintr-o aldehidă şi un alcool, prin intermediul unui acetal, un eter vinilic. O serie de acetali ai furfurolului şi ai benzaldehidei au fost obţinuţi cu randamente cantitative cu Dowex 50, dacă s-a lucrat cu recircularea reactanţilor.

Cercetările au arătat că acţiunea catalitică a schimbătorilor de ioni la acetalizare depinde de mai mulţi factori, dintre care cei mai importanţi sînt : 1) Grupele acide, respectiv aciditatea răşinii. Răşinile carboxilice sînt inactive. 2) Poziţia grupei funcţionale acide a răşinei în reţeaua spaţială a macromoleculei. 3) Stabilitatea termică a răşinei, care nu trebuie să se descompună la temperatura reacţiei.

Schimbătorii de ioni pot fi folosiţi, atît la hidratarea, cît şi la deshidratarea compuşilor organici. Alcoolul butilic terţiar poate fi transformat în izobutilenă, iar izobutilena poate fi transformată prin hidratare în alcool izobutilic. Hidrocarburile olefinice C_4 — C_{12} pot fi transformate cu ajutorul cărbunelui sulfonat, în prezenţa apei ,în alcoolii respectivi. Din seria acetilenei, schimbătorii de ioni, care conţin grupe sulfacide sub formă de sare de mercur, pot fi folosiţi cu rezultate foarte bune, drept catalizatori de hidratare. Din acetilenă s-a obţinut acetaldehidă, din fenilacetilenă acetofenonă, iar din heptină metil-*n*-amilcetonă. Aceste reacţii au loc în soluţie metanolică, la temperatură joasă, cu viteză mare şi randamente foarte bune.

Condensarea aldehidelor cu acetat de etil, cianacetat de etil şi malonat de etil (reacţia Knövenagel) are loc în prezenţa schimbătorilor tari, cît şi slab acizi.

Reacţii de cianetilare de tipul reacţiei

$$CH_2 = CH - CN + R - OH \rightarrow R - O - CH_2 - CH_2 - CN$$

au loc în prezenţa răşinilor tare bazice, în cazul unei serii de alcooli alifatici şi aromatici, cu randamente de 60—85%.

Cianhidrinele acetonei , metiletilcetonei şi a ciclohexanonei au fost obţinute, folosind drept catalizator răşini Amberlite IRA 400, IR 4B şi IR 45.

Prin condensarea în prezenţa schimbătorilor de ioni a aldehidelor cu hidrocarburi care conţin grupe nitro, s-au putut obţine nitroalcooli, în proces continuu.

Hidrocarburi nesaturate au fost sintetizate cu ajutorul schimbătorilor de ioni tare acizi, prin deshidratarea alcanelor respective, substituite cu brom. S-au obţinut pe această cale de exemplu hexenă, heptenă şi dodecenă.

Heptin şi octin au fost preparaţi prin încălzire la 160°C a derivaţilor halogenaţi ai hidrocarburilor respective cu Amberlite IR 4B.

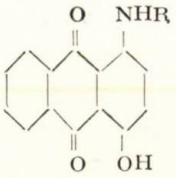
La sinteza fenolului şi a acetonei din cumen, schimbătorii de ioni pot fi utilizaţi drept catalizatori la scindarea hidroperoxidului de cumen.

01-2-006

COLORANŢI ANTRACHINONICI FLUORURAŢI Au fost sintetizaţi coloranţi fluoruraţi ai antrachinonei, foarte rezistenţi la lumină şi la gaze, pentru fibre de acetat de celuloză. S-au preparat două serii de coloranţi. Prima serie a fost sintetizată prin înlocuirea unei grupe hidroxilice din chinazarină, cu o grupă fluor-alchilaminică. Atît numărul, cît şi poziţia atomilor de fluor în catena alchilică influenţează rezistenţa şi nuanţa coloraţiei, care variază între roşu şi violet.

O altă serie nouă de coloranţi fluoruraţi a fost obţinută prin introducerea grupei — CF_3 în poziţia 2 a nucleului antrachinonic. Aceşti coloranţi au fost sintetizaţi prin reacţia 1-amino-4-brom-2-trifluormetil antrachinonei cu diverse *orto* şi *para* hidroxipolietoxi aniline. Ei au coloraţii albastre strălucitoare şi au o rezistenţă excelentă la lumină.

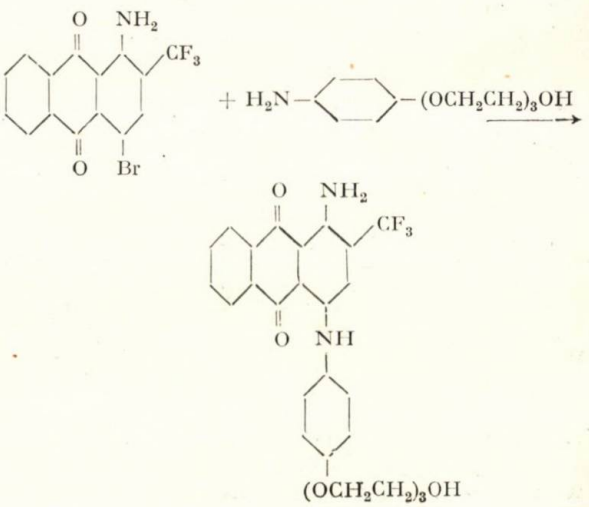
Coloranţii din prima serie sînt de tipul următor :



unde R poate însemna grupe ca de exemplu :

$CH(CH_3)CF_3$, CH_2CF_3, $CH_2CF_3CH_3$ etc.

Un colorant din a doua serie se obţine în modul următor :



Compuşii *o*-şi *p*-hidroxi-polietoxi anilinelor au fost preparaţi prin reacţia 1-clor-2 (sau 4) — nitrobenzenului cu sarea monosodică a polietilenglicolului, respectiv $[NaO(C_2H_4O)_xH]$ şi apoi prin reducerea compusului nitro obţinut.

01-2-007

DESULFURAREA GAZELOR INDUSTRIALE Sărurile acidului molibdic sînt catalizatorii cei mai eficaci pentru eliminarea sulfului organic din gaze, prezentînd însă dezavantajul, că ele reacţionează la temperaturi de peste 300°C. S-a elaborat un nou procedeu, care poate fi executat la 180...250°C, care are o importanţă specială la desulfurarea bioxidului de carbon pentru fabricarea ureei, deoarece CO_2 nu poate fi încălzit peste 250°C fără descompunere. Masa de catalizator constă din oxid de plumb (litargă), cu sau fără suport, sub formă de praf sau granule poroase. Din cauza reducerii oxidului de plumb, temperatura de reacţie nu poate fi ridicată peste 250°C. De exemplu un gaz, avînd compoziţia: 84,6% CO_2; 10,1% H_2; 1,6% CO; 0,08% O_2; 3,62% N_2 şi 8 mg sulf organic pe m^3 trece la 230°C, la presiune atmosferica peste litargă. Gazele ieşite din reactor sînt complet libere de sulf şi conţinutul în oxigen a fost redus la 0,03%.

01-2-008

COMPUŞI NOI EPOXILICI S-au preparat trei noi compuşi epoxilici şi anume, oxid de octilenă, oxid de dodecilenă şi oxid al olefinelor C_{16} — C_{18}. Aceşti compuşi cu catene lungi, pot reacţiona cu diverşi compuşi chimici, care au în molecula lor atomi de hidrogen activ şi pot fi supuşi polimerizării, izomerizării, reducerii etc. Ei pot servi drept solvenţi, reactivi şi diluanţi pentru răşini epoxilice, ca produse intermediare pentru detergenţi, mase plastice şi lubrefianţi, ca stabilizatori pentru compuşi cloruraţi şi pentru diverse sinteze organice.

01-2-009

O NOUĂ METODĂ DE DESULFURARE A GAZELOR DE COCSERIE Gazele de cocserie răcite se spală în contracurent cu o soluţie amoniacală. Această soluţie absoarbe întreaga cantitate de hidrogen sulfurat prezent în gaze, precum şi cea mai mare parte a acidului cianhidric şi o cantitate mică de bioxid de carbon. Soluţia rezultată se introduce apoi în turnurile de oxidare, unde sub influenţa catalizatorului adăugat, în prezenţa aerului suflat în turn, hidrogenul sulfurat se oxidează conform ecuaţiei:

$$H_2S + 1/2\ O_2 = H_2O + S + 43\ kcal$$

Drept catalizator se întrebuinţează polioxibenzeni, ca de exemplu hidrochinonă, în cantităţi de 0,3 g/l. Sulful se precipită sub formă foarte fin divizată şi se separă în separatorul aşezat pe deasupra turnurilor de oxidare. Spuma de sulf rezultată, cu un conţinut de 10% sulf, se filtrează, se spală cu apă, se topeşte într-o autoclavă şi se toarnă în blocuri. Sulful rezultat are o culoare maro-verzuie din cauza conţinutului de urme de catalizator. Noua metodă a fost denumită „procedeul Perox".

Rezultatele practice obţinute într-o instalaţie industrială Perox, care prelucrează zilnic 380 000 Nm^3 gaze de cocserie, cu un conţinut de 6—8 g/Nm^3 H_2S au fost foarte favorabile şi s-a putut constata că nici un alt procedeu de desulfurare, cunoscut pînă în prezent, nu lucrează atît de ieftin, decît procedeul Perox. Pierderile de catalizator se cifrează la cca 1,5 kg/zi. Se consumă 1,76 g amoniac pe Nm^3 gaze şi s-a obţinut un randament de 74,8% sulf, ceea ce a corespuns unei cantităţi de 2250 kg/zi .La o cantitate orară de 14 700 Nm^3 gaze se recirculă 600 m^3/h soluţie ceea ce corespunde unei cantităţi de 4,8 m^3/kg sulf. Se întrebuinţecză 900 Nm^3/ aer pentru oxidarea hidrogenului sulfurat, adică 7,9 Nm^3/kg sulf. Eficacitatea spălării este 99,99 % pentru hidrogen sulfurat şi 96,7% pentru acid cianhidric.

01-2-010

LANOLINA ESTERIFICATĂ Prin esterificarea grupelor hidroxilice libere din lanolină cu clorurile, sau anhidridele acizilor organici se obţin esteri, cu un grad de esterificare de 40—100%. Acetatul de lanolină are toate proprietăţile lanolinei şi se dizolvă în uleiuri minerale, pînă la concentraţia de 10%. Este inodoră, nu este lipicioasă şi poate fi folosită pentru scopuri cosmetice sau pentru medicamente. 01-2-011

ACID TEREFTALIC PE BAZĂ DE BUTADIENĂ Polimerizarea butadienei sub formă de catene lungi este împiedecată în prezenţa chinonelor, sau a altor substanţe similare, care funcţionează drept inhibitori. Se formează dimeri ai butadinei şi anume, la temperaturi ridicate mai ales ciclooctatetraenă, iar la temperaturi mai joase vinilciclohexen, conţinînd un hexaciclu cu o singură legătură dublă. Această legătură dublă adiţionează, în prezenţa unor catalizatori adecvaţi radicali organici, în poziţie para, faţă de grupa vinilică. Prin aromatizare şi oxidare se poate apoi obţine acid tereftalic.

Sînt în curs încercări în vederea dimerizării butadienei, astfel, încît hexaciclul să fie substituit chiar în momentul formării, cu două grupe organice, în poziţie para.

01-2-012

O NOUĂ SINTEZĂ A FLOROGLUCINEI, PRIN AUTOOXIDAREA *1, 3, 5*-TRIIZOPROPIL BENZENULUI 1, 3, 5-triizopropil benzenul se oxidează în trihidroperoxidul respectiv fotochimic, fără iradiere cu raze ultraviolete, la 110°C, sau în emulsie apoasă la 85°C. Această metodă din urmă dă randamentele cele mai bune. Cei trei hidroperoxizi pot fi obţinuţi selectiv. 1,2,3-triizopropilbenzenul trebuie să fie foarte pur. Hidroperoxizii respectivi se scindează printr-un catalizator acid în acetonă şi 3,5-diizopropil fenol, 5-izopropilrezorcină, respectiv în floroglucină. Randamentele cele mai bune se obţin în 3, 5-diizoropilfenol şi cele mai slabe în floroglucină.

Prin reducerea hidroperoxizilor ai 1,3,5-triizopropilbenzenului se pot obţine alcooli terţiari corespunzători, care pot fi uşor transformaţi în derivaţii acidului tioglicolic.

01-2-013

CAUCIUC IN MICROORGANISME În extractul benzenic al mucegaiurilor Lactarius şi Peziza s-a găsit *cis*-poliizopren, adică cauciuc natural în cantităţi de pînă la 1,7%. Se crede că, pe baza acestui fapt interesant se vor putea obţine date asupra modului de formare a cauciucului în plante. Greutatea moleculară medie a cauciucului obţinut din microorganisme este 13900.

01-2-014

RAFINAREA BENZENULUI BRUT PRIN HIDROGENARE SUB PRESIUNE Benzenul brut se obţine din gazele de cocserie prin spălare, sau prin absorbţie cu cărbune activat. Benzenul obţinut prin una din aceste metode cere un interval de fierbere de 60...200°C şi constă în afară de benzen şi homologi, din hidrocarburi nesaturate ca de exemplu ciclopentadien, cumaron, inden, stiren, precum şi în cantităţi mici fenoli, baze piridinice, nitrili, precum şi compuşi de sulf, ca sulfura de carbon, mercaptane şi compuşi tiofenici. Din cauza acestor impurităţi, benzenul brut nu poate fi utilizat ca solvent, sau combustibil şi trebuie să fie rafinat.

Rafinarea cunoscută cu acid sulfuric nu dă rezultate satisfăcătoare şi în special compuşii de sulf nu sînt eliminaţi. De asemenea, pierderile la rafinare sînt relativ mari (6—15%). S-a căutat rezolvarea problemei prin hidrogenare catalitică sub presiune, folosind drept catalizatori, substanţe care nu sînt sensibile la sulf şi care nu au o acţiune de hidrogenare asupra benzenului (crom, molibden, wolfram). Cu toate că rezultatele de desulfurare au fost bune, metoda nu a putut fi folosită practic, din cauza depunerilor de răşină în aparatură şi din cauza inactivării rapide a catalizatorului.

Un brevet recent rezolvă problema rezinificării în mod simplu, prin menţinerea vaporilor de benzen brut, un anumit timp la o temperatură de 130...300°C, înaintea hidrogenării. Astfel compuşii de polimerizare se formează şi se depun în această fază şi nu mai cauzează neajunsuri în aparatura propriu-zisă.

Prima mare instalaţie industrială de o capacitate de 7000 t/lună benzen brut funcţionează la o temperatură de 350°C şi 60 at, faţă de 200 at la care s-a lucrat iniţial. De fapt s-ar

putea lucra chiar şi la 40 at, dacă s-ar mări temperatura de reacţie şi s-ar micşora cantitatea intrată în reacţie în unitatea de timp. Prin micşorarea presiunii se poate împiedeca într-o măsură foarte mare hidrogenarea concomitentă a hidrocarburilor organice.

La rafinarea unei tone de benzen brut se întrebuinţează 50—60 m^3 H_2. Din acesta se consumă 25 m^3 pentru hidrogenarea olefinelor, şi 5 m^3 pentru reducerea sulfului şi a compuşilor de sulf şi de hidrogen sulfurat.

O a doua instalaţie industrială are o capacitate de 20 000 t/lună.

Rafinarea benzenului prin hidrogenare sub presiune are avantaje mari faţă de metoda de purificare acidă. Astfel se obţine un randament de 98 % benzen brut şi un conţinut de numai 0,004 % sulf, faţă de 0,35 cît rezultă la rafinarea acidă. Testul de acid sulfuric se micşorează de la 100 la 0,3, indicele de brom de la 30 la 0,1, iar testul de rezinificare scade de la 70 mg/100 m^3 la zero. În loc de hidrogen, se pot folosi şi gaze de cocserie la hidrogenare.

Hidrogenul sulfurat, dizolvat în benzenul rafinat, se antrenează din benzen cu gazele reziduale, iar ultimele resturi se spală cu un alcool diluat, urmat de o spălare cu apă, care elimină concomitent şi amoniacul. Benzenul rafinat nu conţine deloc azot legat organic.

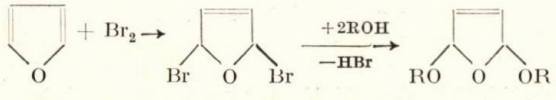
Benzenul rafinat se prelucrează apoi prin fracţionare. Se obţine cca 63 % benzen pur, 13 % toluen pur, 7 % xilen pur (limite de fierbere 138...141°C) şi diverse fracţiuni intermediare şi grele.

Această metodă este foarte economică şi permite o valorificare aproape completă a benzenului brut.

01-2-015

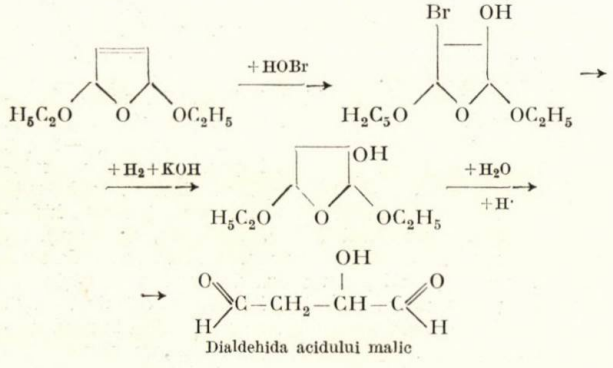
PROGRESE NOI IN CHIMIA FURANULUI Recent au fost publicate metode interesante pentru prepararea compuşilor dihidrofuranici, care pot servi la obţinerea aldehidelor greu accesibile pînă în prezent.

Furanul reacţionează cu clor sau brom prin adiţionarea halogenului în poziţie 1,4. Compusul dihalogenat respectiv, reacţionează cu alcooli, prin formarea 2,5-dialcoxi-2, 5-dihidrofuranului, care pot fi consideraţi ca semiacetali ciclici ai maleindialdehidei :



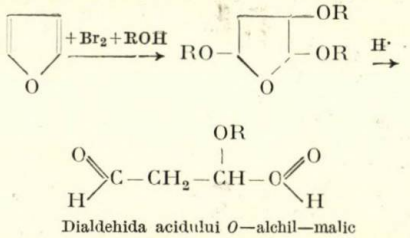
Aceşti compuşi pot fi uşor transformaţi prin hidroliză în maleindialdehidă, din care, prin reducere se obţine succindialdehidă.

Prin adiţionarea acidului hipocloros, sau a acidului hipobromos la aceşti semiacetali, urmată de o reducere alcalină, se poate obţine dialdehida acidului malic.



Dialdehida acidului malic

Dialdehidele acidului *o*-alchil-malic, care sînt importante ca produse intermediare pentru sinteza medicamentelor din seria tropanului, pot fi obţinute în modul următor : furanul se bromurează la rece (— 20 + 2°C), în prezenţa alcoolilor. Se formează 2, 3, 5-trialcoxitetrahidrofurane, care pot fi considerate drept semiacetale ciclice ale dialdehidelor acidului *O*-alchil-malic. Prin hidroliza acidă a acestor compuşi se obţin dialdehidele *O*-alchilate :



Dialdehida acidului *O*—alchil—malic

Furanale pot fi alcoxilate, de asemenea, mai ieftin şi mai simplu printr-o metodă electrolitică, prin oxidarea anodică a furanilor, dizolvaţi în alcoolul respectiv, în prezenţa unui agent de oxidare. De exemplu la metoxilarea electrolitică a furanului se lucrează cu o soluţie metanolică a furanului la — 22°C, cu un adaos de NH_4Br, la 2,3 V şi 5,3 A. Se obţine, cu un randament de 73 % 2,5-dimetoxi-2,5-dihidrofuran. Acesta poate servi drept component filodienic la sinteze dien. Etoxilarea furanului are loc în mod similar, cu un randament de cca 63 %.

Furanul poate fi acetoxilat prin acţiunea tetraacetatului de plumb. Se formează un amestec de izomeri *cis-trans* ai 2,5-diacetoxi-2,5-tetrahidrofuranului, care poate fi uşor hidrogenat în compuşii tetrahidrofuranici respectivi.

01-2-016

Chimie Analitică

TITRAREA AMPEROMETRICĂ A SOLUŢIILOR FOARTE DILUAŢE La titrarea amperometrică a soluţiilor care sînt mai diluate de la 10^{-5} molare, nu se poate obţine o indicare destul de exactă a sfîrşitului reacţiei, dacă se foloseşte electrodul de mercur cu picături. Cercetările au arătat însă că folosind un electrod cu mercur imobil, avînd o suprafaţă de 1—2 cm^2 şi lucrînd cu agitare energică prin barbotare cu un curent de azot, liber de oxigen, se pot titra cu mare exactitate soluţii şi mai diluate. Astfel se poate titra cu o soluţie de complexon soluţii de zinc, nichel şi plumb de o concentraţie de 10^{-6} molară, iar soluţii de cupru şi cadmiu 10^{-9} molare. Soluţia folosită la titrare trebuie să fie de aproximativ 100 ori mai concentrată, decît soluţia de analizat. Sensibilitatea acestei metode este foarte mare, de exemplu o cantitate de 2,6 γ cadmiu, respectiv 3,6 γ cupru pot fi titrate cu o greşeală mai mică decît 0,1 γ.

01-3-001

FOLOSIREA SULFATULUI ETILENDIAMINO-FEROS DREPT REACTIV REDUCTOMETRIC. Sulfatul etilendiamino-feros, $FeSO_4(CH_2NH_3)_2SO_4$ 4 H_2O, poate fi întrebuinţat la determinarea volumetrică indirectă a agenţilor de oxidare. La soluţia de analizat se adaugă un exces de soluţie de sulfat etilendiamino-feros şi se retitrează în soluţie acidă cu permanganat de potasiu sau cu bicromat de potasiu. Se pot determina ionii : ClO_3^-, JO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ $[Fe(CN)_6]^{3-}$ MnO_4^-, $S_2O_8^{2-}$, Ce^{4+} şi apă oxigenată. La BrO_3^-, şi JO_4^-, retitrarea se poate face numai cu permanganat de potasiu. Soluţia de analizat trebuie să fie ajustată la 1—2 *n* cu acid sulfuric. La determinări de ClO_3^-, BrO_3^-, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ şi $S_2O_8^{2-}$ trebuie să fie adăugat şi acid fosforic, iar la determinarea primilor trei ioni se mai adaugă 5—10 ml reactiv Zimmermann, se încălzeşte în cazul ClO_3^- într-o atmosferă de bioxid de carbon timp de 10 minute la 80°C şi apoi se răceşte. La $[Fe(CN)_6]^{3-}$ se adaugă înaintea titrării 5 ml soluţie de clorură ferică 1 %, 20 ml acid clorhidric 1 *n*, 30 ml apă şi soluţie de sulfat etilendiamino-feros în exces, se filtrează şi se retitrează filtratul după ce i s-au adăugat 10 ml reactiv Zimmermann şi 30 ml amestec de acid sulfuric şi acid fosforic (75 ml H_2SO_4, d = 1,84 şi 75 ml

H_3PO_4, d = 1,75 completat cu apă pînă la 500 ml). Retitrarea poate fi făcută în orice caz cu permanganat şi în unele cazuri cu bicromat de potasiu cu indicator difenilamină.

01-3-002

DETECTAREA ANILINEI ŞI A SUBSTANŢELOR OMOLOGE IN AER Anilina şi homologii ei pot fi detectaţi în aer repede, în concentraţii pînă la 0,0005%. Pentru detectare se întrebuinţează benzi de hîrtie de filtru, impregnate cu soluţie de 4% furfurol în acid acetic glacial, sau mai bine cu vaporii acestui amestec. Furfurorul se colorează în roşu cu bazele aromatice. După timpul, care decurge pînă la colorare, (6 minute pînă la cîteva secunde), precum şi după intensitatea coloraţiei formate (roşu deschis pînă la roşu aprins), se poate extrapola pe baza unor benzi de comparaţie înainte preparate, concentraţia anilinei. Benzile de reacţie se păstrează într-un vas închis, peste gel de silice impregnat cu o soluţie de furfurol.

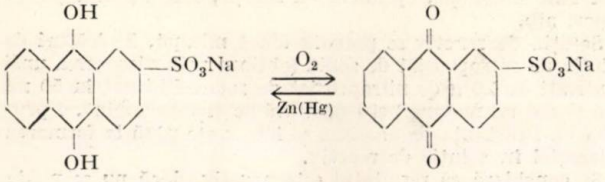
Concentraţia de 0,0005% anilină corespunde tocmai concentraţiei tolerate inferioare.

01-3-003

ACIZI PERFLUORCARBONICI PENTRU SEPARAREA CATIONILOR Cationii trivalenţi, ca de exemplu Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+} pot fi extraşi din soluţii apoase, care conţin acid perfluorbutiric, cu ajutorul eterului etilic. Cationii bivalenţi pot fi extraşi în mod similar cu acid perfluoroctanic, cationii monovalenţi rămîn în faza apoasă. Rezultatele cele mai bune la extracţie se obţin în cazul cînd pH-ul soluţiei apoase este cu ceva mai mic decît pH-ul la care se precipită hidroxizii metalici respectivi. Cationii extraşi se găsesc în faza eterică sub forma sărurilor bazice ale acizilor perfluorcarbonici.

01-3-004

DETERMINAREA CONTINUĂ A URMELOR DE OXIGEN IN GAZE Urme de oxigen în etilenă, butadienă şi azot pot fi determinate pe cale fotometrică. Drept reactiv se întrebuinţează o soluţie de 0,125 g β-antrachinon sulfonat de sodiu şi 1,25 g hidroxid de sodiu în 2 l apă. Cu amalgam de zinc se formează β-antrahidrochinon sulfonat de sodiu, care are o coloraţie intens roşie; coloraţia dispare în prezenţa oxigenului:



Soluţia de reactiv se recirculă cu ajutorul unei pompe în aparatul de analizat, trecînd alternativ printr-un tub de reducere umplut cu amalgam de zinc, respectiv printr-un dispozitiv de absorbţie, în care are loc contactul soluţiei cu gazele de analizat. Înainte şi după dispozitivul de absorbţie, soluţia de reactiv trece printr-o cuvetă, în care se măsoară, cu ajutorul unei celule fotoelectrice, diferenţa coloraţiei înainte şi după reacţia cu gazele de analizat. Micşorarea intensităţii coloraţiei roşii este direct proporţională cu conţinutul în oxigen al gazelor. Gaze acide, ca de exemplu bioxid de carbon, hidrogen sulfurat etc, precum şi sulfura de carbon trebuie să fie eliminate în prealabil din amestec. În funcţie de viteza curentului de gaze se pot determina 0—500 părţi oxigen într-un milion părţi gaze. Soluţia de reactiv poate fi folosită, în funcţie de impurităţi, timp de 2 săptămîni pînă la 6 luni.

01-3-005

DETERMINAREA CANTITĂŢILOR MICI DE BAZE ORGANICE. Compuşii organici bazici foarte apropiaţi pot fi detectaţi cu ajutorul cromatografiei, dacă diferite zone ale unei benzi de hîrtie de filtru sînt impregnate cu o serie de substanţe tampoane acide cu un pH descrescînd. Bazele organice cromatografiate pe hîrtie multitamponată formează săruri pe diverse zone şi astfel o bază organică mai tare nu poate migra atît de departe ca una slabă.

01-3-006

DETECTAREA MICROANALITICĂ A CARBONULUI ÎN COMPUŞI ORGANICI ŞI ANORGANICI O cantitate de 1—2 mg din proba de analizat se încălzeşte cu praf de magneziu într-un tub închis. Produsul de reacţie se descompune cu acid clorhidric diluat, într-un curent de gaz inert. Hidrocarbura acetilenică (alilena) care se formează, dacă a fost prezent carbon, se identifică cu ajutorul unei bucăţi de hîrtie de filtru umectată cu reactivul lui Ilosvay, formîndu-se o pată galbenă sau roşcată. Reacţia de culoare este deranjată în prezenţa compuşilor de siliciu. Pentru îndepărtarea hidrurilor de fosfor, arsen sau sulf, eventual formate din compuşii care conţin aceste elemente, compuşii gazoşi formaţi trec întîi printr-un tub de absorbţie umplut cu piatră ponce, impregnată cu o soluţie mercurică.

01-3-007

METODA DE IDENTIFICARE A FORMALDEHIDEI ÎN MASE PLASTICE. Formaldehida poate fi identificată în răşini fenol-formaldehidice şi ureo-formaldehidice prin piroliză. Formaldehida degajată se identifică cu ajutorul acidului cromotrop, în prezenţa acidului sulfuric. Sensibilitatea determinării poate fi mărită în absenţa apei.

Substanţa de analizat se introduce într-un tub de sticlă, închis cu un dop de cauciuc. Prin acest tub trece o baghetă de sticlă care este introdusă în tub astfel ca ea să fie aproape de proba introdusă, fără a o atinge. Pe vîrful baghetei se pune o picătură de soluţie de acid cromotrop în acid sulfuric. Apoi tubul se scufundă într-o baie de ulei şi se încălzeşte timp de 1—10 minute la 170...180°C. În prezenţa formaldehidei, picătura se colorează în violet.

01-3-008

FOLOSIREA CARBONATULUI DE ETILENĂ PENTRU DETERMINĂRI CRIOSCOPICE. Carbonatul de etilenă purificat prin fracţionare atentă în vid, poate fi folosit cu succes la determinarea crioscopică a greutăţii moleculare a diverselor substanţe organice. Constanta molară de depresiuni a punctului de topire, K = 7,3 ± 0,14 şi astfel este mai avantajoasă decît cea a dioxanului (4,63), sau a benzenului (5,7). Carbonatul de etilenă nu este higroscopic şi avînd punctul de topire de 37°C, poate fi de folos la determinarea greutăţilor moleculare ale substanţelor, care se descompun deja la punctul de topire al camforului, folosit în general pentru scopuri similare. Carbonatul de etilenă este un bun solvent pentru numeroase hidrocarburi şi compuşi polari.

01-3-009

IDENTIFICAREA ACCELATORILOR DE VULCANIZARE IN ARTICOLE DE CAUCIUC Prin analiza spectrofotometrică în ultraviolet se pot determina acceleratorii de vulcanizare, care au curbe de absorbţie caracteristice la 200—380 mμ. Analiza durează mai puţin de 4 ore fiind mult mai rapidă decît cea cromatografică şi mai sensibilă decît metoda de analiză cu picături. Probele se extrag fie cu alcali, fie cu acid. La extracţia alcalină, 1—2g substanţă fin divizată se încălzeşte sub reflux, cu 50 ml soluţie de hidroxid de bariu 1%, se filtrează şi se extrage filtratul, în vederea eliminării antioxidanţilor, plastificanţilor şi a guanidinei, cu eter etilic.

Extracţia acidă se execută la cauciuc tare cu 50 ml acid clorhidric 1%, la caucicuri obişnuite se mai adaugă amestecului 50 ml benzen. După filtrare, benzenul se elimină prin evaporare.

În extracte alcaline apoase se determină tiazolii aromatici şi alifatici, avînd maxima la 308, respectiv 298 mμ în soluţie alcalină, 322 respectiv 318 mμ în soluţie neutralizată cu acid

clorhidric şi 326 mμ în soluţie eterică. Tiocarbonaţii pot fi precipitaţi cu o soluţie de $CuSO_4$ şi extrase din precipitat cu cloroform. Soluţia cloroformică arată două maxime caracteristice în ultraviolet. Tiuramii se determină, de asemenea, prin absorbţie în ultraviolet. Soluţia cu acid clorhidric diluat serveşte la identificarea guanidinelor, sulfonamidelor şi aldehid-aminelor. În extracte alcaline şi acide se mai pot determina prin spectrofotometrie oximele, azolinele, tiocarbanilidă şi xantatele.

01-3-010

DETERMINAREA STABILITĂŢII TERMICE A CLORUREI DE POLIVINIL

Clorura de polivinil în amestec cu o substanţă rezistentă la cald se încălzeşte într-un creuzet de porţelan pînă la 200°C.

Acidul clorhidric degajat se absoarbe cu ajutorul carbonatului de calciu. Stabilitatea termică a clorurei de polivinil poate fi apreciată în funcţie de acid clorhidric eliberat. Prin încălzire la peste 200°C se poate urmări descompunerea termică a clorurei de polivinil. Clorul total se poate determina, de asemenea, cu ajutorul acestei metode simple şi exacte.

01-3-011

DETERMINAREA CONŢINUTULUI DE EMULGATORI ÎN PRAFURI DE CLORURĂ DE POLIVINIL

O cantitate de 10 g praf de PVC se extrage timp de 5 ore cu metanol. Extractul care conţine pe lîngă emulgator răşina, se încălzeşte pînă la fierbere cu 10 ml apă. Soluţia se filtrează de răşina precipitată, filtratul se evaporă, se usucă la 130°C şi se cîntăreşte. Pentru analize tehnice se adaugă la rezultat o corectură de 0,3 %, reprezentînd cantitatea de emulgator, care a rămas neextras în condiţiile analizei. Pentru determinări exacte, PVC rămas în cartuşul de extracţie se usucă la 70°C, se lasă în repaus peste noapte cu un amestec de 100 ml apă — metanol 1 : 1, se fierbe sub reflux timp de 4 ore, se filtrează, se evaporă filtratul şi se usucă reziduul. Cantitatea de emulgator, găsită la această a doua operaţie se adaugă la cantitatea găsită la analiză.

01-3-012

POSIBILITĂŢILE DE FOLOSIRE A METODEI CU *p*-TOLUIDINĂ LA ANALIZA DETERGENŢILOR SINTETICI

Deteregenţii anionici pot fi precipitaţi cantitativ cu ajutorul clorhidratului *p*-toluidinei şi extraşi cu solvenţi organici. După această metodă se poate determina greutatea moleculară a detergentului şi se poate constata dacă sînt prezente eventual mai multe grupe hidrofile (disulfonate de exemplu), ceea ce serveşte şi la controlul producţiei.

Pentru executarea analizei se dizolvă 2—3,5 g agent de spălare în 75 ml apă, i se adaugă la temperatura camerei 25 ml reactiv (68 g clorhidrat de *p*-toluidină dizolvată în 500 ml apă şi filtrat) şi 50 ml tetraclorură de carbon şi se agită pînă la dizolvarea fazei solide (care s-a format intermediar în CCl_4). După separarea fazelor, soluţia de tetraclorură de carbon se introduce în 100 ml alcool etilic, neutralizat faţă de roşu de crezol, soluţia apoasă se extrage din nou cu 25 ml CCl_4 care se adaugă la soluţia de CCl_4-alcool. Această soluţie se titrează cu o soluţie de hidroxid de sodiu 0,1 *n* pînă la coloraţie roză stabilă.

01-3-013

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A DIHIDROSTREPTOMICINEI

Dihidro-streptomicina (precum şi streptomicina) dă o reacţie de culoare cu pentaciano aminoferat de sodiu şi hexacianoferat de potasiu în prezenţa acetonei. Legea lui Lambert-Beer este valabilă în privinţa intensităţii coloraţiei. Curba de etalonare se execută, folosind drept standard dihidro-streptomicină. Rezultatele analitice corespund cu cele obţinute pe cale microbiologică.

01-3-014

DETERMINAREA BENZILPENICILINEI ÎN SOLUŢII DE FERMENTARE

Deoarece determinarea chimică a benzilpenicilinei pe lîngă alte peniciline este complicată din cauza altor compuşi fenilacetilici, s-a elaborat o metodă de analiză bazată pe tehnica folosirii izotopilor radioactivi.

Se adaugă la soluţie de analizat benzil penicilină marcată cu ^{14}C, cu o radioactivitate determinată, se extrag penicilinele cu cloroform şi apoi se transformă în compuşi bine cristalizabili, de preferinţă în izopropileteraţi. Prin hidroliza penicilinei se obţine acid fenilacetic şi se determină radioactivitatea acestuia. Din radioactivitatea acidului fenilacetic găsit şi din cantitatea benzilpenicilinei radioactive, adăugată la amestec, se poate calcula cantitatea benzilpenicilinei din soluţie.

Benzilpenicilina marcată cu ^{14}C se obţine prin $Ba^{14}CO_3$, care se întrebuinţează la sinteza acidului fenilacetic marcat. Acesta se adaugă la soluţii speciale de fermentare în vederea sintetizării benzilpenicilinei marcate, care se izolează apoi sub forma de sare de *N*-etil piperidiniu.

01-3-015

IDENTIFICAREA COMPUŞILOR, CARE CONŢIN GRUPE POLIOXIETILENICE SAU POLIOXIPROPILENICE

Prin scindarea termică a compuşilor care conţin grupe polioxialchilenice, în prezenţa acidului fosforic, se formează aldehide, care pot fi identificate. Astfel în cazul compuşilor polioxietilenici se formează acetaldehidă, care dă o coloraţie albastră cu nitroprusiat de sodiu şi dietanolamină. Compuşii polioxipropilenici eliberează aldehidă proprionică, respectiv polimerii ei, care se colorează cu reactivii de mai sus, în portocaliu. Etilenglicolul şi propilenglicolul nu dau această reacţie. Prezenţa gliceridelor deranjează reacţia, deoarece acroleina care se formează prin descompunerea glicerinei dă, de asemenea, o coloraţie albastră în condiţiile reacţiei.

Cca 200 mg substanţă de analizat (liberă de apă) se introduce într-o eprubetă, se agită cîteva secunde cu 1—1,5 ml acid fosforic, 85 %, se introduce vată la partea superioară a eprubetei, pentru absorbirea vaporilor de apă condensaţi, şi apoi se închide eprubeta cu un dop de cauciuc perforat, prin care trece un tub de sticlă pentru conducerea gazelor. Celălalt capăt al tubului este introdus într-o eprubetă mai mică în care se găseşte soluţia de reactiv. Pentru a putea recunoaşte mai bine coloraţia, eprubeta cu soluţie, este aşezată pe un suport alb.

Soluţia de reactiv se prepară din 1 ml apă, 2 picături de soluţie de nitroprusiat de sodiu (obţinut prin dizolvarea unei cantităţi de 20 g de nitroprusiat de sodiu dihidrat în 50 ml apă şi 450 ml metanol) şi 1 picătură de dietanolamină. Eprubeta cu substanţa de analizat se încălzeşte pînă la formarea coloraţiei în soluţie de reactiv.

Se consideră că rezultatul este negativ, dacă nu se poate observa nici o coloraţie după o încălzire de 5 minute. Dacă sînt prezente concomitent atît grupe polioxietilenice, cît şi polioxipropilenice, se obţine o coloraţie portocalie, care virează repede în brun închis.

01-3-016

Probleme diverse

FOLOSIREA ULTRASUNETULUI IN FABRICAREA MATERIALELOR ELECTROIZOLANTE

S-a încercat o nouă metodă de laborator pentru fabricarea materialelor electroizolante. Materialul poros ca de exemplu hîrtia, asbestul, ţesăturile, etc, se impregnează cu răşini sintetice sau cu asfalt, în prezenţa ultrasunetului, prin care pătrunderea acestor substanţe prin porii materialelor de impregnat este mult mai rapidă şi completă. Tratamentele ulterioare rămîn neschimbate.

01-6-001

FOLOSIREA ACIDULUI CITRIC ÎN INDUSTRIA PETROLIFERĂ

La exploatarea terenurilor petrolifere care sînt aproape epuizate, se aplică în mod curent aşa zisul „sistem secundar" după care se presează apa în puţuri pentru a elimina ţiţeiul rezidual. Însă, din cauza depunerilor de săruri de fier şi în special a hidroxidului de fier, are loc foarte des astuparea conductelor, ceea ce cauzează dificultăţi mari în exploatare. Cercetările au arătat că printr-un adaos de acid citric la apă, astupările sînt complet eliminate şi chiar tuburile astupate pot fi degajate cu ajutorul acestei metode, datorită sărurilor complexe de fier cu acid citric, uşor solubile în apă.

01-6-002

REACTOR NUCLEAR CU COMBUSTIBIL METALIC LICHID

S-a elaborat un nou tip de reactor nuclear de tip „Breeder" care întrebuinţează drept combustibil o soluţie de 670 părţi pe milion ^{233}U dizolvat în bismut topit. Acesta, prin trecere printr-un miez cu moderator de grafit, se încălzeşte şi apoi predă căldura acumulată, trecînd printr-un schimbător de căldură, sodiului metalic lichid. Sodiul lichid este apoi folosit la generarea aburului, care acţionează o turbină. În jurul miezului este aşezat circuitul de „Breeder" pentru toriu, care conţine o suspensie de Th_3Bi_5 în bismut. Printr-un circuit secundar, combustibilul este trimis la prelucrare pentru eliminarea continuă a produselor solide de fisiune. ^{233}U rezultat de la circuitul de „breeding" este, de asemenea, recuperat continuu.

Acest reactor are avantajul că are o construcţie simplă şi că combustibilul se manipulează în mod simplu, prin pompare continuă, neavînd nevoie de întreruperi pentru reîncărcare.

Reactorul este prevăzut cu un sistem care foloseşte un aliaj de sodiu-potasiu, pe de o parte pentru prevenirea sistemelor de uraniu-bismut şi sodiu, pe de altă parte pentru răcirea eventuală a combustibilului în caz de pericol.

Miezul interior al reactorului constă dintr-un cilindru de grafit, avînd diametrul de 1,5 m şi aceeaşi înălţime, prevăzut cu găuri de 50 mm diametrul. Partea exterioară a miezului constă din bare de grafit cu un diametru de 80 mm. Miezurile din învelişul care conţine circuitul „breeder" sînt separate cu ajutorul unui vas de grafit. Ca material de construcţie pentru sistemele de meta-lichid se întrebuinţează un oţel special crom-molibden.

01-6-003

MATERIALE DE ACOPERIRE DE PROTECŢIE ANTIACIDĂ

Sînt examinate sumar materiale utilizabile pentru acoperirea antiacidă. Drept pigmenţi pot fi utilizaţi ceruze de titan, oxid de fier artificial (roşu), mică de fier, negru de fum, grafit artificial, carborund, oxid verde de crom, albastru de ftalocianină, praf de şisturi bituminoase, praf de cărămidă, cobalt negru, alb de zinc. Drept umplutură se ia : asbest, praf de sticlă, cvarţ, emeri, mică, talc, caolină, barită, alb de silice (nu este distrus de HF). Primii 8 pigmenţi şi 4 materiale de umputură pot fi utilizaţi pentru acoperiri termorezistente şi rezistenţi la foc.

Sînt caracterizate rezistenţa antiacidă şi alte proprietăţi ale acoperirilor pe bază de asfalt, clorcauciuc, răşini fenol-formaldehidice, răşini de cumaronă, silicaţi alcalini şi silicat de etil. Acoperiri numai pe bază de clorcauciuc sînt foarte dure şi rezistente la reacţii chimice, dar fragile şi posedă o adezivitate slabă. Datorită acesteia ele sînt aplicate pe un strat de grund din clorcauciuc, în care au fost introduse răşini. Astfel de acoperiri se pot utiliza pentru aplicarea pe suprafeţe poroase şi neporoase, dar nu trebuie să fie utilizate pe acoperiri vechi de uleiuri. Răşina de bachelită în amestec cu fibră de asbest bogată în silice, este un material rezistent la loviri, variaţii de temperatură, la acţiunea HCl, independent de concentraţie, H_2SO_4 pînă la o concentraţie de 50 %, HF, H_2SiF_6, H_2SO_3, acizi organici, soluţii de $FeCl_2$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$ şi mulţi solvenţi organici, dar nu rezistă la HNO_3, leşii alcaline, baze organice, acetonă.

Sînt prezentate compoziţii antiacide pe bază de silicaţi alcalini : 1 — silicat de potasiu (30°Bé), praf de emeri (pînă la obţinerea unei paste); 2 — silicat de sodiu (50°Bé) la 200 g, barită 100g, praf de asbest 200 g. Compoziţia este rezistentă la acţiunea H_2SO_4 şi HNO_3 concentraţi; 3 — silicat de sodiu (30°Bé) 2 g, nisip 1 g, asbest 1 g. Compoziţia rezistă la acţiunea acidului azotic cald. Acoperirea cu silicat de etil rezistă la acţiunea vaporilor de acizi, dar nu este elastică.

01-6-004

ACUMULAREA ŞI TRANSMITEREA CĂLDURII LA TEMPERATURI MODERATE

S-a cercetat experimental utilizarea sării Glauber ($Na_2SO_4 . 10\ H_2O$) pentru acumularea căldurii radiaţiei solare. Temperatura de topire a sării Glauber este 33°C şi această sare poate acumula în intervalul de temperatură între 50 şi 27°C (în special pe seama căldurii de topire) aproape de 5 ori mai multă căldură decît un volum egal de apă.

Pentru intensificarea procesului de cristalizare în cazul utilizării căldurii acumulate, în sarea Glauber se introduce 4 % borax ale cărui cristale joacă rolul de centre de cristalizare.

S-a cercetat influenţa exercitată de caracterul cristalizării asupra suprafeţei de răcire, în vederea stabilirii formei optime pentru rezervoarele de sare Glauber, cum şi eficacitatea cedării de căldură de la sarea Glauber la aerul înconjurător. S-a stabilit că o anumită stratificare a boraxului în sarea Glauber topită nu duce la o înrăutăţire sensibilă a temperaturii ei de cristalizare. Procesul de cristalizare are loc direct pe suprafaţa de schimb de căldură, cu formarea unei structuri cristaline solide ; cristalele nu se separă chiar în cazul unei mişcări intensive a lichidului. Conductibilitatea mică a cristalelor de sare Glauber duce la o înrăutăţire sensibilă a cedării de căldură. Nu toată căldura poate fi cedată în perioada de cristalizare şi capacitatea reală de acumulare de căldură a sării Glauber se reduce în anumite cazuri pînă la 16,5 % din randamentul teoretic. Pentru micşorarea acestui efect se impune asigurarea cristalizii sării Glauber în straturi subţiri. Coeficientul de cedare de căldură la trecerea aerului peste sarea Glauber ce se cristalizează variază de la 11 kcal/m².h.grad în momentul iniţial, la 6,5 kcal/m².h.grad după 3 ore de la începerea cristalizării.

01-6-005

PROBLEMELE VALORIFICĂRII CHIMICE A ENERGIEI SOLARE

Problema cea mai dificilă a utilizării energiei solare este stocarea acestei energii în perioade lipsite de radiaţiunile solare. Au fost propuse o serie de metode mecanice, care sînt dificile şi costisitoare.

Mult mai promiţătoare sînt metodele electrochimice, fotochimice şi chimice, care permit o stocare mai rentabilă a energiei solare. Se propune obţinerea electricităţii cu ajutorul unei turbine acţionate cu abur generaţi de căldura razelor solare şi „stocarea" energiei electrice printr-una dintre propunerile mai jos arătate.

Energia electrică să fie folosită la electroliza apei, respectiv la obţinerea oxigenului şi a hidrogenului. Aceştia pot fi arşi într-o maşină cu explozie, cu un randament energetic de 25-30 %, sau pot fi folosite într-o celulă de combustibil la generarea energiei electrice cu un randament de aproximativ 70 %.

Energia electrică să fie folosită la obţinerea electrolitică a sodiului. Sodiul obţinut dă cu apă hidrogen, care poate servi la producerea energiei.

Se propune obţinerea electrolitică a aluminiului. Aluminiul poate fi folosit ca electrod într-un element de tip Leclanché în loc de zinc. Energia solară se recuperează din nou sub formă de electricitate, iar aluminiul se recuperează în ciclul de lucru următor.

Şi aceste metode au însă dezavantaje importante deoarece energia solară trebuie să fie folosită întîi la producerea aburului şi apoi aburul serveşte la generarea electricităţii. Ori randamentul acestor transformări duble este redus din cauza legilor termodinamice cunoscute.

Din acest motiv se crede că cercetările viitoare trebuie să fie îndreptate mai mult spre utilizarea fotochimică a ener-

giei solare, cu toate că pe această cale nu poate fi întrebuințată decît 50 % din energia solară, avînd în vedere că cealaltă jumătate a energiei constă din radiații infraroșii, care nu au nici un efect fotochimic.

Un compus care servește la „stocarea" fotochimică a energiei solare trebuie să satisfacă următoarele condiții: trebuie să fie ieftin; trebuie să fie colorat pentru a putea absorbi cea mai mare parte a razelor vizibile ale soarelui; absorbția luminei trebuie să inițieze o reacție chimică endotermă, reacția inversă, care are loc în întuneric și este exotermă, nu trebuie să fie spontană și trebuie să elibereze energie stocată numai la nevoie, de exemplu la încălzire, etc. Avînd în vedere aceste condiții grele, pînă în prezent nu s-a putut găsi un compus ideal în acest scop. Totuși încercările recente au arătat că o astfel de realizare este posibilă prin fotoliza apei cu raze ultraviolete în prezența percloratului ceric și ceros. Se caută în primul rînd un compus, care ar putea descompune apa la folosirea razelor de orice lungime de undă.

Este de remarcat că clorofila satisface multe dintre condițiunile puse unui compus ideal, însă nu a putut fi folosită pînă în prezent pentru scopuri tehnice.

01-6-006

FOLOSIREA APARATELOR DE TELEVIZIUNE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ Pentru supravegherea reacțiilor chimice periculoase sau greu controlabile au fost introduse în industria chimică aparate de televiziune. Prin aceasta se pot observa și controla toate reacțiile pe panoul de comandă. Pentru anul 1956 se crede că industria chimică din S. U. A. va procura cel puțin 3 500 aparate noi.

01-6-007

COMBATEREA INCENDIILOR DE METALE ALCALINE Combaterea cea mai eficace a incendiilor de metale alcaline este acoperirea suprafeței de metal cu substanțe solide, prin care metalul se răcește sub temperatura de aprindere.

În cazul cînd ard sodiu sau potasiu metalic, se întrebuințează pentru stingerea incendiului carbonat de sodiu, sau clorură de sodiu. Aceste săruri trebuie să fie uscate. În cazul cînd arde litiu metalic, această metodă nu poate fi practicată, deoarece litiul eliberează din sărurile de sodiu, sodiu metalic, care este și mai reactiv, decît litiul.

În aceste cazuri stingerea se face cu ajutorul silicatului de zirconiu, sau cu grafit, care formează o crustă de carbură de litiu pe suprafața de stins. În afară de apă și spumă, nici bioxidul de carbon, sau hidrocarburile halogenice, nu pot fi folosite la stingerea metalelor alcaline aprinse. Pentru un kg metal sînt necesare 2 — 8 kg săruri, iar pentru 1 kg litiu ajunge 1 kg grafit. Dispersiunile de metale alcaline în hidrocarburi au proprietăți pirofore. Incendiile cauzate de acestea pot fi combătute cu stingători chimici uscați.

01-6-008

HAINE DE PROTECȚIE Haine de protecție contra substanțelor chimice lichide sau gazoase, precum și contra prafului radioactiv au fost confecționate din nylon, impregnat cu neopren. Haina este foarte ușoară și este cusută cu ață de terilenă și apoi lipită prin sudare electronică.

01-6-009

IMPIEDICAREA FORMĂRII CEȚII LA BĂILE GALVANICE La băi galvanice și în special la băi de cromare se formează ceață toxică și foarte corosivă, care necesită o ventilație intensă și cauzează pierderi mari de substanțe. Dar chiar la o ventilație adecvată nu se poate împiedica întotdeauna pătrunderea ceții în aerul halei de fabricație.

Un nou compus superficial activ a fost recomandat contra acestor neajunsuri, care este din punct de vedere chimic o hidrocarbură clorurată, denumit „Zeromist". Acesta formează pe suprafața băii un acoperiș de spumă, care împiedică complet formarea ceții.

La început se adaugă 1,5 — 3 kg substanță pe m^3 baie, care apoi se completează din cînd în cînd. Se crede că prin folosirea acestei substanțe se vor putea obține economii de pînă la 70 % în băile de cromare.

01-6-010

PROTONUL NEGATIV Protonul negativ, sau antiprotonul, a fost obținut cu ajutorul unui bevatron, care accelerează protonii cu o energie de 6,2 miliarde eV. Cînd acești protoni se ciocnesc cu un neutron se formează simultan un proton și un antiproton, avînd fiecare o energie de cîte 1 miliard eV.

Masa antiprotonului este egală cu cea a protonului, adică 1,00813. Antiprotonul este foarte instabil și nu poate fi păstrat decît în vid absolut, el nu se dezintegrează în mod spontan ca mezonii, însă în contact cu un proton pozitiv se anihilează, eliberînd o cantitate mare de energie și emite un mezon.

Au fost observați în total pînă în prezent cca 50 antiprotoni.

Găsirea antiprotonului înseamnă o afirmare practică a teoriei, că pentru orice particulă elementară există în natură o particulă identică avînd o încărcare electrică opusă, așa cum s-a putut observa și la perechile electron-pozitron și mezoni π negativi și pozitivi. Se pare că aceasta constituie o lege generală a naturii.

01-6-011

DEPOZITAREA ȘI TRANSPORTUL GAZELOR LICHEFIATE, FĂRĂ PRESIUNE Spre deosebire de metoda veche de transport și de depozitare a gazelor lichefiate în vase de presiune a fost dezvoltată o nouă metodă fără presiune, folosind recipiente termoizolate cu cămașă dublă. Această nouă metodă este mai economică și este de preferat din punct de vedere al securității. Primele încercări de transport ale oxigenului lichefiat în cisterne fără presiune au fost executate de acum 30 ani. Pe baza succeselor obținute în acest domeniu metoda a fost extinsă și la alte gaze lichefiate, ca de exemplu azot, argon, etilenă, amoniac și clor.

Pentru transportarea etilenei lichefiate, la o distanță de cca 600 km se întrebuințează un vagon cisternă cu cămașă dublă, avînd o capacitate de cca 24 600 l. Cămașa exterioară a fost construită din oțel, iar cea interioară din oțel VA. Spațiul între cele două cămăși este umplut cu kieselgur și apoi evacuat pînă la un vid de 0,2 Torr, sau chiar și sub aceasta. Dacă cisterna este în stare bună, se menține un vid suficient, timp de o lună și presiunea interioară nu se urcă nici în timpul verii, peste 1 at. Cu ajutorul acestei cisterne se pot transporta cca 13 t etilenă lichefiată. Cisterna are două ventile de siguranță, care răsuflă la 1,5 at.

Pentru depozitarea etilenei lichefiate s-au construit recipiente, care funcționează însă fără vid, spațiul între cele două cămăși fiind umplut cu un aminoplast spumos, neinflamabil. Etilena evaporată cu timpul se trimite, fie în gazometru, fie direct la folosire.

Pentru depozitarea clorului lichefiat s-au construit două rezervoare subterane, avînd fiecare o capacitate de 211 m^3. Rezervoarele sînt calculate la o presiune de 0,5 at. Spre exterior, rezervoarele sînt izolate cu plăci de plută.

În ceea ce privește transportul gazelor toxice, ca de exemplu clor, fosgen etc, acesta este nepermis în cisterne fără presiune, din cauza cantităților mici de gaze care scapă prin ventilul de siguranță.

01-6-012

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Ştiri din U.R.S.S.

Pentru creşterea productivităţii culturilor agricole, institutele ştiinţifice de cercetări din Uniunea Sovietică au efectuat intense experienţe privind folosirea microîngrăşămintelor şi au dovedit eficacitatea lor în sol şi importanţa economică pe care acestea o au prin surplusul de recoltă obţinut. Elementele folosite ca microîngrăşăminte sînt : borul, cuprul şi manganul.

Cantitatea de bor necesară plantelor este foarte mică. Acest element joacă însă un rol extrem de important în procesele metabolismului proteic şi glucidic şi în procesele de fecundare şi de creştere a rezistenţei plantelor la diferite boli bacteriene. Leguminoasele, inul, cartoful şi sfecla de zahăr conţin de 2 pînă la 4 ori mai mult bor decît cerealele. Compuşii borului se folosesc în U.R.S.S. ca adaosuri la amendarea cu var a solurilor podzolice semănate cu leguminoase, furajere, oleaginoase sau culturi tehnice. Borul se administrează sub forma de borax, acid boric, sau sub formă de minerale de bor măcinate. La trifoi şi lucernă se obţine prin folosirea borului un spor de recoltă de 20-30 %. De asemenea, s-au observat importante sporuri de recoltă precum şi o ameliorare a calităţii la in, sfeclă de zahăr, şi legume. Pentru a economisi cantităţile de bor ce se folosesc ca microîngrăşămînt, el se introduce fie prin stropirea plantelor cu o soluţie conţinînd 200-250 mg bor la litru, fie prin tratarea seminţelor diferitelor culturi agricole, înainte de semănat, cu soluţiile unor săruri de bor. In acest mod se consumă pentru un chintal de seminţe,8-10 l soluţie 0,01-0,03 % acid boric.

Cuprul este al doilea element folosit ca microîngrăşămînt sub formă de sulfat de cupru, pirite cuprifere sau cenuşi de pirite conţinînd cupru. Administrarea cuprului exercită o influenţă favorabilă asupra productivităţii şi calităţii inului, legumelor şi ierburilor perene. Pentru tratarea seminţelor se folosesc 8-10 l soluţie de sulfat de cupru de 0,005-0,02 % la 1 chintal de seminţe.

Manganul este cel de al treilea element folosit ca microîngrăşămînt. Manganul intensifică procesele respiratorii şi de asimilare a bioxidului de carbon şi este introdus în sol ca sulfat de mangan sau ca deşeuri provenite de la prelucrarea minereurilor de mangan. Microîngrăşămintele cu mangan se folosesc la sfecla de zahăr, grîul de toamnă şi leguminoase.

Alte elemente a căror prezenţă în cantităţi relativ mici duc la sporuri importante de recoltă, sînt zincul şi molibdenul. Cercetătorii sovietici au dovedit că zincul participă la respiraţia celulei vegetale şi prezintă o deosebită eficacitate în solurile carbonatate.

Molibdenul este deosebit de eficace pe solurile acide, iar tratarea extraradiculară a plantelor sau tratarea seminţelor cu compuşi ai molibdenului au determinat sporuri considerabile de recoltă.

Dacă experienţele făcute pînă acum au dovedit rolul şi utilitatea incontestabilă a microîngrăşămintelor în mărirea productivităţii solurilor, problema administrării lor prezintă încă dificultăţi. Dacă microîngrăşămintele se introduc în sol sub formă de săruri solubile sau sub formă de pulberi, ele sînt sau spălate de ploi, sau intră în compoziţia unor complexe stabile din care planta nu le mai poate extrage,iar mărirea dozei de microelement care ar compensa această pierdere, nu numai că ar fi în unele cazuri neeconomică dar cantităţile mai mari din unele din acestea au o acţiune nocivă asupra plantelor. Acest fapt a determinat pe cercetătorii de la Institutul Politehnic din Novocerkask să experimenteze microîngrăşămintele fritate care se obţin prin topirea sărurilor de fier, cupru, zinc, mangan, bor şi molibden cu sticlă pisată. Noul tip de microîngrăşămînt prezintă faţă de tipurile anterioare avantajul trecerii treptate în sol a microelementelor datorită solubilităţii reduse a sticlei, fapt ce permite administrarea într-o singură repriză, în cantităţi mari, fără să se creeze vre-un prejudiciu pentru plante. Microîngrăşămintele fritate pot fi introduse odată la cîţiva ani în sol, efectul lor fiind acelaşi în tot intervalul. Microîngrăşămintele fritate s-au dovedit extrem de eficace pe solurile levigabile la culturile de porumb, orez şi legume pe terenurile irigate, iar la culturile de in, de pildă, folosirea unui microîngrăşămînt fritat cu zinc, a dus la o sporire a cantităţii de seminţe cu 59 % faţă de proba martor, precum şi la o alungire a fibrelor.

Cercetătorii sovietici studiază acum eficacitatea acestui tip de microîngrăşămînt în grădini, livezi şi vii.

* * *

Utilizările gazelor naturale devin din ce în ce mai numeroase. Gazul metan a început încă din anul 1955 să înlocuiască combustibilii lichizi în industria siderurgică. Astfel, la uzina „Octombrie roşu" unul din cuptoarele Martin, care produce oţel pentru rulmenţi, funcţionează cu un gaz natural de următoarea compoziţie : 99,4 % metan, 0,6 % etan. Intrucît flacăra obţinută prin arderea gazului metan este incoloră în cuptor, se introduce şi o mică cantitate de combustibil lichid care o colorează, fapt ce permite reglarea flacării. Funcţionarea cuptorului menţionat, cu o capacitate de 55 t, este asigurată de două injectoare răcite cu apă, avînd fiecare un debit de 1 200 m^3/h gaz metan, la presiunea de 1,5 at.

Puterea calorifică a metanului este cu circa 10 % mai mică decît a combustibilului lichid folosit anterior, însă arderea lui avînd loc cu mai puţin aer suplimentar, se obţine o temperatură mai ridicată a flacării, aşa încît productivitatea cuptorului creşte. De asemenea, durata unei şarje se scurtează cu 15-17 minute fapt care, luînd în considerare şi preţul de cost al gazului metan în comparaţie cu cel al combustibililor lichizi, duce la economii serioase, ce au pondere importantă asupra preţului de cost al oţelului fabricat.

* * *

Apa oxigenată cunoaşte un nou domeniu de utilizare în U.R.S.S., prin extinderea folosirii betoanelor poroase şi uşoare în construcţii. Tehnologii sovietici au folosit perhidrolul cu o concentraţie de 28-30 % H_2O_2 ca generator de gaze pentru formarea porilor în beton, obţinînd betoane cu o greutate volumetrică de 1000-1100 kg/m^3 şi cu o rezistenţă de 120 kg/cm^2.

In afara avantajelor obţinute prin realizarea unui beton cu porii închişi, apa oxigenată este şi un accelerator de priză, fapt ce permite o productivitate mărită, a fabricilor de prefabricate. De asemenea, folosirea apei oxigenate la obţinerea betoanelor poroase permite înlocuirea nisipului cu cenuşă de termocentrale, fără ca rezistenţele pieselor obţinute să fie diminuate.

Betoanele uşoare realizate cu ajutorul apei oxigenate pot fi folosite şi ca materiale pentru elementele de construcţii slab armate, cu capacitate portantă destul de mare, utilizate în construcţii civile şi industriale.

Apa oxigenată înlocuieşte astfel pulberea de aluminiu folosită pînă acum în obţinerea betoanelor uşoare, material care este de 4 ori mai scump şi destul de greu de manipulat, datorită inflamabilităţii sale.

Ştiri din R.P.F. Jugoslavia

Importantele zăcăminte de lignit din regiunea Kosovo-Metobija, estimate la 4 500 milioane tone, vor fi curînd puse în exploatare. Din cele 7,5 milioane tone lignit care se vor extrage anual, o treime vor putea fi exploatate la zi, pe o adîncime maximă de 50 m.

Pentru valorificarea acestui important zăcămînt, U.R.S.S. va livra o instalaţie de înnobilare şi de uscare a lignitului, precum şi o termocentrală de 100 M.W. a cărei capacitate anuală va atinge 500 milioane kWh.

* * *

In împrejurimile Zagrebului s-a descoperit un nou zăcămînt de lignit, situat

la o adîncime de 10-15 m şi a cărui rezerve sînt evaluate la 30 milioane tone. In curînd acest zăcămînt va începe să fie exploatat, iar lignitul extras va servi la alimentarea unei noi termocentrale, situate în apropierea Zagrebului.

* * *

Ştiri din India

Recent s-au pus bazele unei întreprinderi care va construi o instalaţie pentru fabricarea polistirenului, cu o capacitate anuală de 3 000 t. Costul acestei instalaţii este evaluat la 15 milioane rupii.

* * *

De asemenea se intenţionează construirea unei instalaţii pentru fabricarea apei grele la Nangal, începînd din anul 1957. Costul acestei instalaţii este apreciat la 250 milioane rupii.

* * *

Capacităţi de producţie pentru noi instalaţii.

O uzină de metacrilat de metil, care va fi construită abia anul viitor, va avea o capacitate de producţie anuală de 15 000 t.

* * *

O instalaţie de polietilenă la presiuni înalte va intra în funcţiune la sfîrşitul anului 1957, cu o capacitate de producţie iniţială de 1 500 t. Costul acestei instalaţii este evaluat la 12 milioane rupii.

* * *

In Venezuela se va construi prima instalaţie de amoniac din America de Sud, care va folosi ca materie primă subproduse petrochimice. Această instalaţie va dispune de o capacitate zilnică de producţie de 120 t amoniac.

* * *

Cererile mereu crescînde de cauciuc sintetic din ultimul timp au determinat noi investiţii pentru mărirea capacităţilor de producţie la actualele instalaţii de butadienă. Unele din uzine îşi măresc capacitatea de producţie în cursul următorilor 2 ani cu pînă la 50 % din cea actuală, aşa încît în următorii 3 ani, producţia de cauciuc sintetic va cunoaşte o dinamică de creştere neîntîlnită.

* * *

O instalaţie pentru obţinerea sulfului din hidrogenul sulfurat se află în curs de construcţie. Această instalaţie va produce iniţial 300 t sulf pe zi şi va folosi ca materie primă hidrogenul sulfurat rezultat la purificarea produselor petrolifere.

Prima staţie pilot pentru iradierea alimentelor alterabile va intra în funcţiune la sfîrşitul anului viitor şi va putea trata circa 1 000 t alimente lunar. Incercările de pînă acum au dovedit că alimentele expuse radiaţiilor beta şi gama nu suferă importante modificări şi pot fi conservate la temperatura obişnuită fără să se altereze, cel puţin 3 luni.

* * *

La Palermo (Sicilia) se va construi şi pune în funcţiune în circa trei ani o rafinărie de petrol care va prelucra anual circa 450 000 t ţiţei.

* * *

In Irlanda se va construi o uzină de fibre acrilice ale cărei investiţii se evaluează la 3,5 milioane lire.

Folosind ca materii primă aerul şi subproduse petrochimice, o instalaţie avînd o capacitate de 10 000 t/an amoniac, va intra în funcţiune la sfîrşitul anului viitor.

* * *

O instalaţie pentru obţinerea cobaltului din minereurile sărace, folosind procedeul Sill, se află în curs de construcţie ; ea va produce zilnic 10 t cobalt.

* * *

Una din marile uzine de negru de fum din străinătate îşi măreşte cu 10 000 t/an capacitatea de producţie.

* * *

O instalaţie de alcool metilic de sinteză, cu o capacitate de producţie de 25 000 tone, necesită investiţii evaluate la 2 milioane dolari.

* * *

O uzină de pentaeritrită, recent construită, are o capacitate de producţie anuală de 12 000 t.

In Brazilia a început construirea unei uzine pentru obţinerea uraniului pur. Primul reactor de cercetări de 10 000 kW este în curs de montare şi el va servi la formarea cadrelor de specialişti, astfel ca în 1959, odată cu intrarea în funcţiune a acestei uzine, să existe cadre calificate.

* * *

Evoluţia industriei chimice organice

In anul 1955, industria chimică organică a marcat pe grupe de produse indici de creştere mult mai mari decît industria chimică anorganică.

Iată cum se prezintă creşterea procentuală a producţiei în anul 1955, în raport cu anul 1954, într-una din ţările cu o industrie chimică dezvoltată :

Gudroane de cocserie	+ 30 %
Fenol	+ 24 %
Clorbenzen	+ 18,5 %
Crezoli	+ 62 %
2,4-diclorfenol	+ 57 %
Nitrobenzen	+ 44 %
Anilină	+ 35 %
Naftalină	+ 31 %
Anhidridă ftalică	+ 31 %
Crezoli	+ 38 %
Agenţi tensioactivi	+ 12 %
Insecticide şi alte produse chimice pentru agricultură	+ 16 %
Produse auxiliare pentru industria cauciucului	+ 36 %
Cauciuc sintetic	+ 58 %
Plastifianţi	+ 31 %
Produse aromatice din petrol	+ 10 %

* * *

Evoluţia industriei chimice în diferite ţări

In tabela de mai jos se indică evoluţia industriei chimice în diferite ţări, în comparaţie cu evoluţia întregii industrii, luîndu-se ca bază anul 1938 = 100 :

Ţara	1950	1951	1952	1953	1954	1955
R.P.R. întreaga industrie	—	—	—	—	—	290
industria chimică	—	—	—	—	—	800
Austria întreaga industrie	145	166	167	170	194	224
industria chimică	206	213	195	212	249	274
Belgia întreaga industrie	125	144	140	140	151	163
industria chimică	142	177	187	192	231	249
Franţa întreaga industrie	121	134	138	135	147	162
industria chimică	127	149	141	150	168	189
R.F.G. întreaga industrie	94	112	120	130	146	170
industria chimică	111	133	135	159	185	210
Italia întreaga industrie	126	145	150	165	181	196
industria chimică	139	183	184	225	278	312
Olanda întreaga industrie	141	146	149	163	182	197
industria chimică	154	163	154	165	182	195
Anglia întreaga industrie	145	152	148	157	168	178
industria chimică	225	240	227	269	295	325
S.U.A. întreaga industrie	232	251	254	274	255	278
industria chimică	303	340	343	355	355	394

Din examinarea acestei tabele rezultă că, cu o singură excepție (cazul Olandei) indicele de creștere al industriei chimice este mult mai ridicat decît indicele mediu de creștere al întregii industrii, în toate țările.

Un caz inlustrativ în ceea ce privește ritmul actual al dezvoltării industriei chimice îl constituie situația actuală din U.R.S.S. Astfel, la creșterea volumului întregii producții industriale, în anul 1960 în raport cu anul 1955 aproximativ cu 65 % și a producției industriei grele aproximativ cu 70 %, producția industriei chimice trebuie să crească cu mai mult de două ori.

Evoluția lentă din ultimii 2-3 ani a industriei chimice olandeze se datorește faptului că 40 % din producția acesteia este destinată exportului, iar țările importatoare de pînă acum, creindu-și uzine proprii au impus restricții la import.

In general, trebuie subliniat faptul că în țările socialiste ritmul de dezvoltare al întregii industrii și al industriei chimice în special este mult mai accelerat decît în celelalte țări.

Dezvoltarea mai intensă a industriei chimice pe plan mondial în raport cu indicele mediu de dezvoltare al întregii industrii, se datorește în ultimii ani următorilor factori :

— lărgirea bazei de materii prime a industriei chimice în general și a industriei de sinteză organică în special, prin chimizarea gazelor naturale și a petrolului care oferă astăzi posibilități de a obține o gamă practic nelimitată de produse noi ;

— rolul pe care îl dețin produsele chimice în dezvoltarea agriculturii, în problemele de igienă și sănătate publică precum și utilizărilor multiple pe care le oferă produșii macromoleculari ca înlocuitori ai metalelor, ai fibrelor naturale, a lemnului, precum și a altor produse oferite de agricultură sau de celelalte ramuri industriale.

Cu toate că creșterea rapidă a numărului de produse noi oferite de industria chimică este întîlnită la celelalte sectoare industriale, ea este considerată de specialiști abia ca un început. Astfel, în unele țări se apreciază că în anul 1959, 15 % din valoarea producției industriale chimice va fi acoperită de produse care nu au existat în anul 1955.

După părerile acelorași specialiști, se apreciază că în anii viitori, ritmul de dezvoltare al industriei chimice va fi de 3 ori mai mare decît ritmul de dezvoltare al întregii industrii și că această situație este determinată de faptul că industria chimică deține numărul cel mai mare de cercetători și cheltuiește sumele cele mai importante pentru cercetări. Acesta este și motivul pentru care în nici o ramură industrială un procedeu de fabricație nu cunoaște o viață mai scurtă ca în chimie, unde o idee nouă înlocuiește sau economisește uneori instalații întregi.

*

Examinată pe țări și pe grupe de produse, industria chimică manifestă următoarele tendințe :

In Franța, industria chimică a marcat în 1955 o creștere de producție de 12,5 % față de anul 1954, în timp ce întreaga industrie a marcat în aceeași perioadă o creștere de numai 10,2 %. O scădere a producției s-a manifestat la acid clorhidric, hidroxid de sodiu și coloranți organici.

S-a dezvoltat în schimb industria de sinteză organică bazată pe chimizarea cărbunilor și a petrolului. Astfel sînt în plină dezvoltare două noi centre cocsochimice unde se fabrică benzen, alcool metilic, solvenți, mase plastice și îngrășăminte azotoase. Industria petrochimică se dezvoltă în preajma rafinăriilor de petrol și a surselor de gaze naturale. Această dezvoltare a permis o creștere importantă a producției de monomeri pentru industria maselor plastice. Astfel, în timp ce în perioada antebelică întreaga producție de etilenă se baza exclusiv pe deshidratarea alcoolului etilic, acum, etilena obținută pe această cale nu reprezintă decît o treime din cantitatea de etilenă produsă, restul de 2/3 fiind acoperită de industria petrochimică și cocsochimică. In ceea ce privește utilizarea propilenei, în Franța s-a pus în funcțiune prima instalație din Europa pentru fabricarea fenolului și acetonei prin procedeul cumen iar în ceea ce privește valorificarea butadienei, aceasta s-a făcut pe linia cauciucului sintetic. Producția de detergenți sintetici a crescut din anul 1950 pînă acum de 3 ori.

Indicele relativ redus de dezvoltare al industriei chimice franceze se datorește pe de o parte insuficientei dezvoltări a activității de cercetare, iar pe de altă parte, costului relativ ridicat al energiei electrice care constituie un obstacol în dezvoltarea oricărei industrii.

In R. F. Germană, deși producția chimică s-a dublat față de anul 1938, în 1955 ea a prezentat un indice de creștere mai mic (13,5 %) față de anul 1954 decît indicele mediu de creștere a producției întregii industrii (16,4 %) în aceeași perioadă. Pe sortimente mari se poate spune să producția de îngrășăminte azotoase și potasice s-a intensificat, însă în ceea ce privește petrochimia, abia în anul 1955 a intrat în funcțiune prima uzină care va produce printre altele cantități importante de polietilenă. In anul acesta, alte două noi unități de polietilenă folosind procedeul de presiune joasă, sînt în curs de montare.

In Anglia, investițiile acordate în ultimul timp industriei chimice s-au axat îndeosebi pe producția de sinteză organică unde mecanizările și automatizările au fost introduse pe scară largă. Pe această cale se apreciază că productivitatea muncii în întreaga industrie chimică engleză a crescut între 1948 și 1956 cu 48 %, fapt care a permis ca la o creștere a producției de 65 %, manopera să crească numai cu 18 %.

In ceea ce privește bazele de materii prime folosite în industria acidului sulfuric, trebuie remarcat că numai 8 % din producția acestuia este acoperită de anhidridă, 35 % de sulf elementar importat, iar restul, de pirită.

In ceea ce privește produsele organice, trebuie remarcat faptul că circa 20 % din producția mondială de polietilenă este fabricată în Anglia, iar în ceea ce privește producția de detergenți, ea a ajuns să acopere 40 % din totalul agenților de spălare.

O altă sursă importantă de venituri pentru industria chimică britanică o constituie licențele și brevetele de fabricație, care sînt concesionate în foarte multe țări. Astfel numai pentru brevetele privind polietilena, s-au încasat în anul 1955 peste 6 250 000 lire.

In Italia, în anul 1955, producția chimică a prezentat un spor de 14 % față de anul precedent, iar indicele de creștere al întregii industrii italiene în aceeași perioadă a fost de numai 8,5 %. Importul de produse chimice în Italia a reprezentat în anul 1954, 5,29 % din importul total, iar în anul 1955, 5,76 %. In ceea ce privește exportul de produse chimice italiene, acesta a reprezentat în anul 1954, 6,44 % din totalul exporturilor italiene iar în anul 1955, 6,69 %. O creștere a exportului se remarcă la îngrășămintele azotoase, la masele plastice și la produsele industriale chimice organice de bază.

In ceea ce privește producția de produse chimice destinată agriculturii — îngrășăminte, insecticide, fungicide etc — ea reprezintă valoric o sumă de patru ori mai mare decît aceea a materiilor prime livrate de sectorul agricol industriei chimice pentru fabricarea alcoolului etilic, a acidului tartric, a esențelor naturale și a extraselor pentru industria de medicamente. Este interesant faptul că deși producția agricolă a crescut valoric aproape constant, marcînd între anii 1948 și 1955 un indice de creștere de 30 %, în venitul național, valoarea producției agricole prezintă procentual o diminuare constantă, scăzînd de la 38 % în anul 1948 la 30 % în anul 1955. Această situație se datorește dezvoltării mai intense a industriei în general în raport cu agricultura și industriei chimice în special. Creșterea în valori absolute a producției agricole se datorește creșterii randamentului mediu la hectar, exprimat în chintale, după cum urmează :

	1953	*1954*	*1955*
grîu	19	15,4	19,6
orez	53,2	48,0	49,4
porumb	25,3	23,2	25,0
cartofi	79,8	60,3	86,7
sfeclă	296,3	294,3	400

Scăderile din anul 1954 se datoresc condițiilor meteorologice nefavorabile în această perioadă.

Consumul de îngrășăminte în această perioadă a crescut prin extinderea utilizării lor pe suprafețe din ce în ce mai mari. Pentru îngrășămintele azotoase, consumul de îngrășăminte exprimat în kg/ha, și repartizat procentual pe întreaga suprafață cultivată a evoluat după cum urmează :

kg N_2/ha	% din suprafața cultivată	
	1939	1955
0—10	65,7	34,2
10—20	19,1	47,2
20—30	13,4	12,8
30—40	0,9	3,3
40—50	0,9	1,5
peste 50	—	0,5
Consum mediu	9,2	14,1

Pentru îngrăşămintele fosfatice, situaţia este următoarea :

kg P_2O_5/ha	% din suprafaţa cultivată	
	1939	1955
0—10	38,3	5,8
10—20	19,7	38,8
20—30	22,2	26,9
30—40	9,8	13,7
40—50	10,0	8,1
peste 50	—	6,7
Consumul mediu	19,0	25,1

Din examinarea acestor două ultime tabele rezultă în mod evident că suprafaţa cultivată în care cantitatea de îngrăşăminte azotoase a fost folosită în proporţie de 0-10 kg/ha a scăzut în 6 ani de la 65,7 la 34,2 din suprafaţa cultivată totală, iar aceea în care erau folosite 0-10 kg/P_2O_5/ha a scăzut în aceeaşi perioadă de la 38,3 la 5,8 % din suprafaţa cultivată totală.

De altfel, consumul mediu de îngrăşăminte la hectar a crescut în toate ţările aşa cum rezultă din tabela de mai jos, cu excepţia Angliei şi Olandei pentru îngrăşămintele fosfatice :

Ţara	kg N_2/ha		indice de creştere %	kg P_2O_5/ha		indice de creştere %
	1950—1951	1954—55		1950—51	1954—55	
Belgia	43,8	53,6	22,4	44,6	51,5	15,5
Danemarca	23,0	25,0	8,7	27,3	29,6	8,4
Franţa	10,6	12,1	14,2	15,5	23,4	50,9
R. F. G.	25,4	31,7	24,8	29,4	36,4	23,8
Olanda	71,4	80,4	12,6	51,7	47,0	—9,14
Anglia	17,0	20,0	14,9	34,1	27,0	—20,9
Italia	9,2	14,1	53,3	18,1	25,2	38,7

In ceea ce priveşte restul producţiei produselor anorganice în anul 1955, nivelul a fost practic staţionar în comparaţie cu anul 1954, marcînd o scădere de 3,5 % la carbonatul de sodiu. O oarecare creştere de producţie se observă totuşi în aceeaşi perioadă în industria de sinteză organică. Producţia de fibre poliamidice a crescut cu 39,5 %, cea de fibre celulozice cu 4,7 %, în timp ce cea de polivinilice a scăzut cu 7,2 %.

Consumul de substanţe peliculogene a crescut de la 0,8 kg pe cap de locuitor în 1950 la 1,5 kg în 1955, iar producţia de mase plastice a crescut cu 21,6 % în 1955 faţă de anul precedent.

*

În S.U.A., 20 % din industria petrochimică reprezintă producţia de cauciuc sintetic, iar petrochimia asigură acum 40 % din producţia totală de benzen, 80 % din cea de toluen, 90 % din cea de xilen şi 100 % din cea de etilenă, propilenă şi butadienă.

Indicele de creştere al producţiei industriei chimice în S.U.A. în 1955 în raport cu anul 1954 a fost de 11 % iar cel al întregii industrii, în aceeaşi perioadă a fost de 9 %. Repartizat pe produse şi raportat la aceeaşi perioadă, acest indice prezintă valorile cele mai mari la produşi macromoleculari, care în ansamblu au marcat o creştere de 35 %. Această creştere medie a variat de la 16 % pentru răşinile fenolice, la 20 % pentru cele celulozice, la 26 % pentru vinilice, atingînd 30 % pentru polistiren şi 50 % pentru polietilenă.

* * *

O nouă unitate de mare capacitate, pentru fabricarea hidrurii de bor a început să fie construită. Pentaboranul şi decaboranul sînt folosite drept combustibil în rachete şi avioane cu reacţie.

* * *

Producţia de antibiotice este într-o continuă creştere atît în valori absolute cît şi sub aspectul consumului lor în raport cu celelalte medicamente. Astfel în S.U.A., din cei 4 1/2 dolari cheltuiţi anual de fiecare locuitor, în medie, pentru medicamente, circa 1 dolar se cheltuieşte pentru antibiotice.

În perioada 1949 —1954, consumul de antibiotice a reprezentat din consumul total de medicamente, următoarele procente :

1949	1950	1951	1952	1953	1954
13,7	21,7	28,8	21,5	21,7	22,8

În ceea ce priveşte producţia pe sortimente ea a evoluat în tone, după cum urmează :

Antibioticul	1951	1952	1953	1954
Penicilina	263	305	342	286
Streptomicina	17	22,6	56,5	64
Dihidrostreptomicina	143	153	138	202
Bacitracina	—	0,18	0,27	0,31
Neomicina	—	—	—	0,68
Antibiotice cu spectru larg de acţiune	139	193	200	257
Total antibiotice în scopuri medicale	582	673,78	736,77	809,99
Adaosuri la alimente	107	122	196	213
Antibiotice în total	689	795,78	932,77	1022,99

Din examinarea acestei tabele rezultă că în timp ce producţia totală de antibiotice aproape s-a dublat în decurs de 4 ani, cea de penicilină, deşi ocupă cea mai mare pondere şi acum, se menţine la nivelul iniţial. Producţia de streptomicină şi de dihidrostreptomicină, care ocupau în anul 1950, 24 % din producţia totală de antibiotice, ocupă în anul 1954, 33 % iar cea de antibiotice cu spectru larg de acţiune, care ocupa 25 % din producţia din 1950, ocupă în anul 1954 31 %. În aceeaşi perioadă, penicilina deşi ocupă încă primul loc, reprezintă numai 35 % din totalul producţiei faţă de 50 % cît reprezenta în 1950.

* * *

Prima instalaţie de polipropilenă din lume, va intra în funcţiune în primele luni ale anului 1957 în Italia. Preţul de cost al polipropilenei este aproximativ acelaşi cu al polietilenei, iar noul polimer obţinut are o structură cristalină cu un punct de topire de 160°C, şi rezistenţa la tracţiune a fibrelor este mai mare decît a celor de nylon.

Procedeul de polimerizare al Prof. C. Natti de la Institutul Politehnic din Milano se bazează în mare parte pe lucrările lui K. Ziegler privind polimerizarea etilenei. Se pare că în procedeul menţionat se folosesc catalizatori anionici în sistem eterogen aparţinînd unor halogenuri complexe alchilmetalice.

* * *

Un nou tip de îngrăşămînt potasic, sub numele de Pinkpotash, s-a pus de curînd în producţie cu un conţinut de 60 % K_2O. Acest îngrăşămînt are avantajul că nu se aglomerează şi poate fi distribuit uşor prin instalaţiile automate existente ; de asemenea, el nu se degradează în timp şi este folosit fie direct, fie în amestec cu alte îngrăşăminte, sub formă de îngrăşăminte complexe.

O nouă fibră sintetică obținută pînă acum într-o instalație pilot, va intra în producție industrială în foarte scurt timp. Noua fibră poate fi utilizată în amestec cu fibrele naturale sau cu alte fibre sintetice pentru fabricarea țesăturilor pentru confecții, precum și pentru scopuri industriale. Caracteristicile noii fibre acrilice modificate, constau într-o mare rezistență la tracțiune, în rezistența sa la frecare și la acțiunea agenților atmosferici.

Fibra Vesel rezistă la flacără mai bine decît orice altă fibră, neinflamabilitatea ei fiind depășită numai de țesăturile de sticlă sau de asbest. De asemenea, ea rezistă foarte bine la acțiunea agenților chimici așa încît va fi utilizată în mare măsură la confecționarea hainelor de protecție precum și la țesături industriale.

* * *

In Austria industria chimică ocupă locul al treilea printre celelalte ramuri industriale. Principalele produse fabricate sînt produsele chimice de bază și îngrășămintele. Producția de îngrășăminte azotoase a atins 568 000 t în anul 1954, iar la sfîrșitul anului 1955 a intrat în funcțiune o uzină nouă de superfosfat cu o capacitate anuală de producție de 80 000 t. Consumul intern de îngrășăminte chimice este cu mult mai mic decît producția, așa încît o mare parte este destinată exportului.

In ceea ce privește producția de acid sulfuric, 30 000 t sînt produse anual prin prăjirea blendelor, iar alte 40 000 t pornind de la anhidridă. Austria dispune de o uzină pentru fabricarea carburii de calciu, cu o capacitate anuală de 20 000 t din care cea mai mare parte este transformată în acetilenă care este folosită la rîndul ei la prepararea solvenților cloruroți, a tricloretilenei și a percloretilenei.

Producția de hidroxid de sodiu electrolitic atinge 50 000 t/an și este asigurată de 3 uzine, iar producția de carbonat de sodiu atinge 100 000 t.

Producția de gudroane de cocserie este în momentul de față de 75 000 t/an. Industria farmaceutică acoperă 80 % din necesitățile țării, iar cea a lacurilor și vopselelor le acoperă complet. Industria maselor plastice este în plină dezvoltare, policlorura de vinil începînd să fie fabricată abia din anul 1953. In ceea ce privește petrochimia, în momentul de față se pun bazele acestei noi ramuri industriale, care va folosi petrolul austriac.

* * *

In anul 1958, la Port-Jérome în Franța, va intra în funcțiune o uzină de butilcauciuc cu o capacitate de producție anuală de 20 000 t. Butilcauciucul este un copolimer conținînd 97 % izobutilenă și circa 3 % izopren. Principala lui utilizare de pînă acum era la confecționarea camerelor de aer pentru automobile, datorită impermeabilității sale față de gaze și rezistenței la îmbătrînire. In ultimul timp, butilcauciucul a început să fie larg întrebuințat ca izolator în industria electrotehnică și în viitorul apropiat i se întrevăd și alte multiple utilizări.

* * *

In Japonia s-au pus bazele primei uzini petrochimice. Această uzină a cărei investiții sînt apreciate la 30 milioane dolari va intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1957 și va produce oxid de etilenă prin oxidarea directă a etilenei, fenol și acetonă prin procedeul cumen precum și glicol, prin hidratarea oxidului de etilenă.

* * *

In ultimii 25 de ani, consumul de clor a crescut anual în țările cu o industrie dezvoltată, cu o medie de 12 %, cu tendința ca în următorii 5 ani acest indice să scadă la 7 sau 8 %, în timp ce consumul de sodă caustică electrolitică a crescut anual în aceeași perioadă, în medie cu numai 7 %. Situația ar tinde pe viitor să se normalizeze dacă pe lista consumatorilor principali pentru ambele produse nu ar apare noi beneficiari. Dacă însă fabricarea titanului și a zirconiului va cunoaște o dezvoltare rapidă și dacă procedeele actuale care implică consum de clor nu vor fi în scurt timp înlocuite, problema echilibrării consumului între cele două produse menționate nu-și va găsi o soluție, cu atît mai mult cu cît cerințele actuale de titan și de zirconiu cresc în fiecare zi.

RECENZII

CAMIL J., CONIVER S., GHEORGHIU M.: **Tehnica securității și protecția muncii în industria chimică,** Editura Tehnică, 1956, 427 pag. 152 fig.

Problema tehnicii securității și protecției muncii în industria chimică a mai fost tratată în literatura noastră de specialitate, dar fie numai în mod general, fie numai parțial, în diverse lucrări apărute sub formă de călăuze destinate uzului intern al întreprinderilor.

De astădată apare o lucrare tratînd sub toate aspectele problema tehnicii securității și protecției muncii în industria chimică, pentru a fi la îndemîna celor ce doresc să cunoască această problemă și mai ales a inginerilor și tehnicienilor, precum și a organelor de protecția muncii din întreprinderi, a elevilor școlilor tehnice de chimie și de maiștri, cărora li se prezintă descrierea și manipularea diferitelor mașini, aparate, substanțe precum și măsurile ce trebuie luate pentru evitarea accidentelor.

Materialul este prezentat într-o formă accesibilă, lucrarea avînd un stil clar și concis, căutînd să cuprindă în mod cît mai complet temele propuse.

Evident că tratarea unui material atît de vast, într-un volum de 427 pagini, nu permite aprofundarea tuturor problemelor, determinînd uneori prezentarea incompletă a unora din ele. Remarcabil este însă faptul că autorii știu să insiste asupra măsurilor esențiale de tehnica securității și protecția muncii.

În introducerea lucrării se arată scopul protecției muncii, mijloacele de îmbunătățire a condițiilor de muncă și se expun într-o scurtă privire istorică, condițiile mizere de muncă din țările capitaliste, viața prosperă și condițiile tot mai bune din U.R.S.S., încheind printr-o expunere comparativă între condițiile de muncă din țara noastră înainte și după 23 august 1944.

După ce se expune, în cap. I, legislația și organizarea protecției muncii, cu toate modificările, se vorbește în următoarele două capitole despre evidența și studiul îmbolnăvirilor și a accidentelor, cît și despre factorii meteorologici și influența acestora din urmă asupra frecvenței îmbolnăvirilor profesionale.

Cap. IV este consacrat descrierii substanțelor toxice industriale, arătîndu-se felul de pătrundere și eliminare, modul de acțiune asupra organismului, clasificarea lor după acțiunea toxică. Prezentarea lor este făcută în două grupe: anorganice și organice. Dar, deși puține la număr, ele nu sînt expuse într-o ordine, fie alfabetică, fie după gradul de toxicitate.

Capitolul este completat cu metodele de analiză și de calcul a vaporilor toxici.

În continuare, cap. V și VI tratează despre praful industrial și efectele zgomotului și ale trepidațiilor, insistîndu-se asupra pericolului pe care îl prezintă și în special a măsurilor celor mai eficace de protecție.

În cap. VII și VIII se tratează problema exploziilor și a incendiilor, lămurindu-se o serie de noțiuni și fenomene, într-un mod clar, pentru a se indica apoi cele mai eficace mijloace de combatere și prevenire.

În cap. IX se arată importanța și eficacitatea pentilației de toate tipurile și metodele de verificare a acesteia, atît din punct de vedere tehnic, cît și igienico-sanitar, cum și modul de exploatare.

Amănunțit sînt tratate în cap. X și XI problemele iluminatului, încălzitului și în special ale alimentării cu apă și canalizare.

Capitolul următor scoate în evidență importanța deosebită a încăperilor sociale și modul cum trebuie să fie amenajate. În cap. XIII—XX urmează tratarea problemei tehnicii securității în diferitele sectoare ale întreprinderilor chimice: la procese tehnologice, la depozitarea diferitelor substanțe,

la încărcarea, descărcarea şi transportul materialelor, la utilaje care funcţionează în condiţii normale de temperatură şi presiune precum şi la cele care lucrează la temperatură şi presiuni ridicate, la unele fabricaţii, la instalaţii auxiliare şi la instalaţiile electrice etc.

Autorii au prezentat un material bogat şi bine sistematizat, completat cu o serie de figuri, schiţe şi tabele.

Totuşi, în cazul depozitării substanţelor chimice (gaze în recipienţi sub presiune) ar fi fost necesară o tabelă cu gazele mai frecvent utilizate.

În cap. XXI se trece în mod judicios la problema incendiilor, a combaterii şi localizării acestora.

Cap. XXII se ocupă de problema mijloacelor de protecţie individuală, care este tratată în funcţie de loc şi de specificul muncii. În acest capitol, ca de alfel în tot materialul anterior, se puteau utiliza ca exemple, atît în text, cît şi prin figuri, o serie de materiale şi dispozitive realizate în R.P.R. atît de Institutul de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii, cît şi de alte întreprinderi.

Nici în capitolul următor, care se ocupă de propaganda tehnicii securităţii, nu se dă nici un exemplu concret prin redarea unui afiş sugestiv realizat de Ministerul Industriei Chimice.

Ultimul capitol al lucrării se ocupă de tratamentul de urgenţă la unele accidente, provocate de arsuri chimice, termice sau electrice, cît şi în cazul intoxicaţiilor cu gaze.

Se vorbeşte apoi de organizaţia staţiilor de salvare şi tratamentul în cazurile de otrăviri.

Lucrarea se încheie cu o serie de tabele anexe, privind mijloacele de prim ajutor în diferite intoxicaţii. Textul este însoţit de numeroase schiţe, desene, scheme ale diferitelor instalaţii, care uşurează înţelegerea acestuia.

Prezentată într-o formă îngrijită, lucrarea „Tehnica securităţii şi protecţia muncii în industria chimică", fiind singura carte de acest fel privind industria chimică, prezintă mult interes.

Ion Dobrescu

LÖBEL M., JUVARA A. : **Indrumătorul chimistului**. Editura Tehnică, 1956, 484 pag.

Lipsa unui volum uşor de mînuit, care să cuprindă date cît mai multe din cele folosite de inginerii chimişti şi de chimiştii din laboratoare, din secţiile de producţie sau din cele de proiectare, s-a făcut din ce în ce mai mult simţită în ultimul timp. De aceea apariţia acestei lucrări care conţine date numerice privind proprietăţile fizicochimice ale principalelor substanţe folosite sau fabricate în industria noastră chimică, precum şi ale materialelor auxiliare utilizate, este binevenită şi constituie un ajutor în activitatea de fiecare zi, atît a tehnicienilor cu o pregătire superioară, cît şi a maiştrilor şi a studenţilor, scutindu-i să recurgă la numeroase lucrări diferite, care de obicei nu sînt uşor la îndemînă.

O dificultate serioasă în alegerea datelor celor mai frecvent folosite în cercetare, în proiectare sau în procesele de producţie a fost cauzată de disporporţia creată între numărul redus de pagini condiţionat de însăşi obiectivul lucrării şi numărul imens de date puse la dispoziţie în ultimul timp de literatura ştiinţifică de specialitate. În acest sens, considerăm că autorii au reuşit să atingă în mare măsură obiectivul propus, alegînd acele proprietăţi, pentru acele substanţe care sînt cel mai uzual utilizate. Lucrarea cuprinde 4 părţi, şi anume :

Partea I-a în care sînt indicate proprietăţile principalelor substanţe chimice. În tabela referitoare la proprietăţile substanţelor anorganice, se dau pentru aproximativ 700 substanţe, greutatea moleculară, culoarea, sistemul cristalin, greutatea specifică, punctul de topire şi cel de fierbere, precum şi solubilitatea în apă, alcool, eter, acizi, alcali etc. În tabela referitoare la substanţele organice se dau pentru aproximativ 1 150 substanţe, denumirea şi formula chimică, volumul şi pagina din „Beilstein" unde se pot găsi indicaţii suplimentare, densitatea, punctul de topire şi cel de fierbere, solubilitatea în apă, alcool şi eter precum şi reacţii caracteristice. Apoi se dau schematic formulele de structură pentru principalele funcţiuni organice. Numirile uzuale şi comerciale ale unor produse chimice, ale mineralelor şi ale aliajelor fac obiectul unei tabele separate după care urmează caracteristicile tehnice ale principalelor produse chimice şi ale aliajelor standardizate.

Partea II-a conţine unităţile de măsură şi conversiile lor pentru debite, presiuni, temperaturi precum şi densităţile soluţiilor de acizi, hidroxizi, săruri şi substanţe organice. Apoi sînt indicate solubilităţile gazelor, constantele lor critice, caracteristicile aburului saturat şi al celui supraîncălzit, precum şi proprietăţile termodinamice ale principalelor substanţe anorganice şi organice.

Partea III-a este afectată chimiei analitice şi cuprinde modul de preparare a reactivilor folosiţi pentru analize, reacţii caracteristice pentru analiza calitativă, scheme pentru analiza calitativă şi cantitativă, tabele de calcul pentru analiza gravimetrică şi volumetrică, tabele de indicatori şi tabele de reactivi pentru identificarea compuşilor organici etc.

Partea IV-a cuprinde diverse date practice cum ar fi : primul ajutor în caz de accidente, metode pentru determinarea substanţelor toxice, caracteristicile semifabricatelor din oţel şi metale neferoase folosite uzual în industria chimică precum şi unele reţete practice. Lucrarea se termină cu un tabel de logaritmi.

Ing. V. Roman

TANANAEV N.A. : **Analiza în picături,** tradus din limba rusă, Editura Tehnică, Bucureşti, 1956, 287 pag., 16 fig.

Dintre nenumăratele metode rapide de analiză fizicochimică sau chimică, metoda de analiză în picături, propusă în anul 1920 de N. A. Tananaev, profesor de chimie analitică, autorul unor manuale de analiză chimică, capătă adepţi din ce în ce mai numeroşi printre chimiştii analişti. Această metodă modernă de analiză permite efectuarea analizelor calitative cu o tehnică simplă, cu suficientă precizie, folosind reacţii caracteristice şi foarte sensibile şi într-un timp foarte scurt, nu necesită decît cantităţi extrem de mici de substanţe de analizat şi un consum neînsemnat de reactivi, iar aparatura folosită este foarte simplă şi uşor de procurat. Din aceste cauze, analiza în picături poate fi folosită atît pentru analizele de control efectuate curent în industrie, cît şi pentru analiza rocilor şi minereurilor în laboaratoarele mobile de analiză. De asemenea, poate fi folosită cu succes în cazurile cînd trebuie să se analizeze piese metalice care nu pot fi distruse prin luare de strujituri sau atunci cînd cantităţile de material de analizat sînt insuficiente pentru o macroanaliză.

În lucrarea „Anliza în picături" recent tradusă în limba romînă, după ediţia a VI-a rusă, autorul expune într-un mod clar şi uşor accesibil, tehnica de lucru şi metoda de analiză în picături a substanţelor anorganice.

Lucrarea se împarte în trei mari părţi.

După cîteva sumare noţiuni date în introducere, în partea întîia se descrie aparatura şi materialele necesare care în general sînt foarte simple, fiind formate din cîteva tubuşoare capilare, baghete pentru amestecare, sticle de ceas, eprubete mici, sticluţe picurătoare, stropitoare şi hîrtie de filtru. Tot aici se descrie modul cum se face precipitarea, filtrarea, spălarea precipitatelor pe hîrtia de filtru şi pe sticla de ceas, metoda de lucru la analiza în picături (analiza directă fără separare şi analiza sistematică) şi succesiunea operaţiilor pentru determinarea *p*H-ului soluţiilor, deoarece cunoaşterea *p*H-ului permite o oarecare orientare în ceea ce priveşte existenţa diferiţilor ioni din soluţie, ceea ce are o importanţă în analiza în picături.

Partea a doua a cărţii, care este cea mai importantă, tratează despre reacţia ionilor. Se descriu reacţiile pentru identificarea în picături a cationilor (NH_4^+, K^+, Na^+, Rb^+, Co^+, Tl^+ Ba^{2+}, Ca^{2+}, Bi^{3+} etc) şi a anionilor (Cl^-, Br^-, J^-, S^{2-} SO_3^{2-} NO_2^- etc). Tot aici se arată cum se face analiza cationilor în prezenţa anionilor care complică mersul analizei, metoda folosită pentru identificarea sistematică a ionilor, analiza substanţelor solide (analiza aliajelor neferoase, analiza în picături fără strujitură şi în sfîrşit, analiza acoperirilor metalice).

Partea a treia a cărţii tratează despre colorimetria în picături. Cu această metodă se determină conţinutul procentual aproximativ al substanţei cercetate, comparînd intensitatea culorilor a două pete formate pe hîrtia de filtru. Se descriu aici aparatura şi tehnica de lucru în colorimetria în picături, dîndu-se la sfîrşit cîteva exemple de determinări colorimetrice în picături.

O bibliografie amănunţită şi o anexă cu mai multe planşe colorate încheie această interesantă lucrare.

Ing. L. Bedighian

Országos Mérésügyi Könyvtár

CĂTRE CITITORI

IN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebue să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie, maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective, cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa; Str. Ion Ghica nr. 3, etaj. I, telef. 3.07.30

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Chimice și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția: București str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telef: 3.57.28 și 3.07.30. Administrația și Casieria: Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT" — Abonamentele se primesc la sediile filialelor și subfilialelor A.S.I.T. din întreaga țară precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T.. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central ASIT 071012 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, București. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; — Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri lei 30 anual: — Prețul unui exemplar 5 lei,

Nomogramă pentru determinarea coeficientului α_1

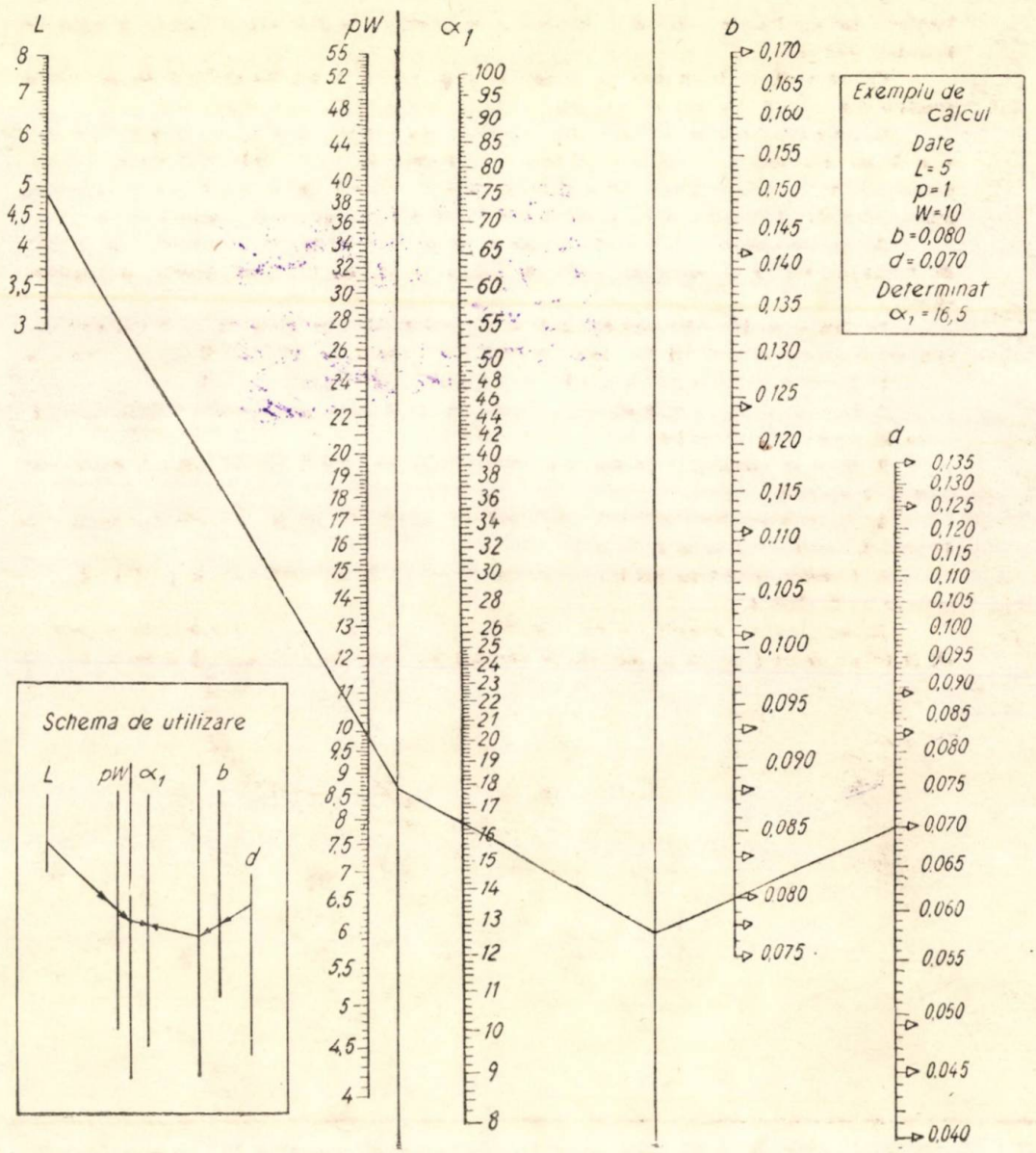
Pentru determinarea coeficientului parţial de transmitere a căldurii de la gaze la perete[1]) prin convecţie (α_1) în cazul circulaţiei aerului sau a unor gaze cu greutate moleculară apropiată în interiorul unor ţevi, după formula Nusselt-Gröber[2]) :

$$\alpha_1 = 23{,}7\, L^{-0{,}05}\, d^{-0{,}18}\, (Wp)^{0{,}79}\, b$$

în care :

α este coeficientul parţial de transmitere a căldurii de la gaze la perete prin convecţie, — kcal/m² h°C
L — lungimea ţevii, m
d — diametrul ţevii, m
W — viteza gazelor, m/s
p — presiunea gazelor kg/cm²
b — coeficient funcţie de temperatura gazelor (t_{med})

t_{med} °C	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1 000
b	0,170	0,142	0,124	0,111	0,101	0,093	0,088	0,083	0,080	0,078	0,076



1) Denumirile parametrilor după Lexiconul Tehnic Romîn, vol. I, pag. 718, poz. 10; pag. 473, poz. 13 ; vol. II pag. 898, poz. 13.
2) Formula Nusselt-Gröber din tratatul „Dampfkessel" de Dr. ing. A. Loeschge, pag. 47.
— Gradaţiile cu semnul —▷ reprezintă valori normalizate.

Ing. T. Grinstain şi ing. M. Şlaeman

2446. Intr. Poligrafică nr. 3 — Bucureşti R.P.R.

Lei 5

KAT

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Institut de Documentare Tehnică
BUCUREŞTI

2

1957

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII Nr. 2 FEBRUARIE 1967

S U M A R

Pag.

I. Drimuş şi *I. Gueron*: Profesorul Constantin I. Istrati, un mare chimist romîn . . 73
I. Blum: Importanţa dezvoltării condiţiilor de cercetare a caracteristicilor chimico-tehnice şi tehnologice a zăcămintelor de cărbuni din R.P.R. 78
St. Lupan şi *R. Bădoi*: Obţinerea concomitentă a aluminei şi a acidului sulfuric din bauxită şi gips. Încercări industriale 88
A. Nemeth şi *C. Cîrlogan*: Folosirea aparatelor termomagnetice şi cu raze infraroşii pentru analiza gazelor la fabricarea acetilenei din gaz metan 93
M. Mihalcu: Radioizotopii în tehnologia chimică 100
D. Popper: Calculul şi construcţia transportoarelor elicoidale 108
Em. Oprişan: Lupta împotriva practicilor dăunătoare 117
I. Wassermann: Asupra normalizării şi tipizării aparaturii chimice industriale 120

LABORATOR

V. Bărcănescu: Probleme şi metode noi în chimia analitică 123
T. Braun: O nouă metodă de cromatografie cantitativă pe hîrtie de filtru 127

DOCUMENTARE 130

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 136

CRONICĂ 139

DIN ACTIVITATEA A.S.I.T. 142

★

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **St. Lupan**, redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu** —laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuş**— laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. şi laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

И. Дримуш и *И. Гуерон:* Профессор К. И. Истрати, выдающийся румынский химик (1850—1918) 73

И. Блум: Значение развития условий исследования химико-технических и технологических исследований угольных месторождений РНР 78

Ш. Лупан и *Р. Бадой:* Одновременное производство глинозема и серной кислоты из боксита и гипса. Промышленные испытания 88

А. Немет и *К. Кырлоган:* Использование термо-магнитной аппаратуры и инфракрасных лучей для анализа газов при производстве ацетилена из газа метана . . . 93

М. Михалку: Радиоизотопы в химической технологии 100

Д. Поппер: Расчет и конструкция шнековых конвейеров 108

Э. Опришан: Борьба против вредных навыков 117

И. Вассерман: О нормализации и типизации промышленной химической аппаратуры . 120

ЛАБОРАТОРИЯ

В. Барканеску: Новые проблемы и методы в аналитической химии 123

Т. Браун: Новый метод количественного хроматографического анализа на фильтровальной бумаге 127

ДОКУМЕНТАЦИЯ 130

ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 136

ХРОНИКА 139

ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ А.С.И.Т. 142

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

I. Drimuş und *I. Gueron*: Professor Constantin I. Istrati, ein grosser rumänischer Chemiker . 73

I. Blum: Die Bedeutung der Entwicklung der Forschungsbedingungen für die chemisch-technischen und technologischen Eigenschaften der fossilen Kohlen in Rumänien 78

St. Lupan und *R. Bădoi*: Gleichzeitige Herstellung von Tonerde und Schwefelsäure aus Bauxit und Gips. Betriebsversuche 88

A. Nemeth und *C. Cîrlogan*: Die Anwendung von termo-magnetischen und IR-Apparaten für Gasanalysen bei der Herstellung von Acetylen aus Methan 93

M. Mihalcu: Die radioaktiven Isotopen in der chemischen Technologie 100

D. Popper: Berechnung und Konstruktion der Schneckenförderer 108

Em. Oprişan: Massregeln für die Beseitigung schadenbringender Arbeitsverfahren 117

I. Wassermann: Einiges über die Normung und Typisierung der chemischen Betriebsapparatur 120

LABORATORIUM

V. Bărcănescu: Neue Probleme und Methoden in der analytischen Chemie 123

T. Braun: Eine neue Methode für quantitative Chromatographie auf Filterpapier 127

DOKUMENTATION 130

KURZBERICHTE AUS DER CHEMIEWIRTSCHAFT UND INDUSTRIE DER GANZEN WELT 136

CHRONIK 139

AUS DER A.S.I.T.-TÄTIGKEIT 142

SOMMAIRE

Page

I. Drimuş et *I. Gueron*: Le professeur Constantin I. Istrati, un grand chimiste roumain . . 73

I. Blum: L'importance du développement des conditions de recherche des caractéristiques chimiques et technologiques des gisements de charbon dans la R.P.R. 78

St. Lupan et *R. Bădoi*: L'obtention simultanée de l'alumine et de l'acide sulfurique à partir de la bauxite et du gypse. Essais industriels . 88

A. Nemeth et *C. Cîrlogan*: L'utilisation des appareils thermomagnétiques et à radiations infrarouges pour l'analyse des gas dans la fabrication de l'acétylène à partir du méthane 93

M. Mihalcu: Les radioisotopes dans la technologie chimique 100

D. Popper: Calcul et construction des transporteurs à vis sans fin 108

Em. Oprişan: La lutte contre les prat ques nuisibles 117

I. Wassermann: Sur la normalisation et typisation de l'appareillage pour l'industrie chimique 120

LABORATOIRE

V. Bărcănescu: Nouveaux problèmes et nouvelles méthodes en chimie analytique 123

T. Braun: Une nouvelle méthode de chromatographie quantitative sur papier à filtre 127

DOCUMENTATION 130

NOTES ÉCONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 136

CHRONIQUE 139

DE L'ACTIVITÉ DE l'A.S.I.T. 142

SUMMARY

Page

I. Drimuş and *I. Gueron*: Professor Constantin I. Istrati, a great rumanian chemist 73

I. Blum: The importance of the development of research conditions of chemical and technological characteristics of natural coal deposits in the R.P.R. 78

St. Lupan and *R. Bădoi*: Simultaneous production of alumina and sulfuric acid from bauxyte and gypsum. Industrial essays 88

A. Nemeth and *C. Cîrlogan*: Use of thermomagnetical and infrared radiations apparatus for gas analysis in the manufacturing of acetylene from methane gas 93

M. Mihalcu: Radioisotopes in chemical technology 100

D. Popper: Calculation and construction of screw conveyers 108

Em. Oprişan Fight against nuisant practices . 117

I. Wassermann: About the normalisation and typisation of apparatus for chemical industry 120

LABORATORY

V. Bărcănescu: New problems and methods in analytical chemistry 123

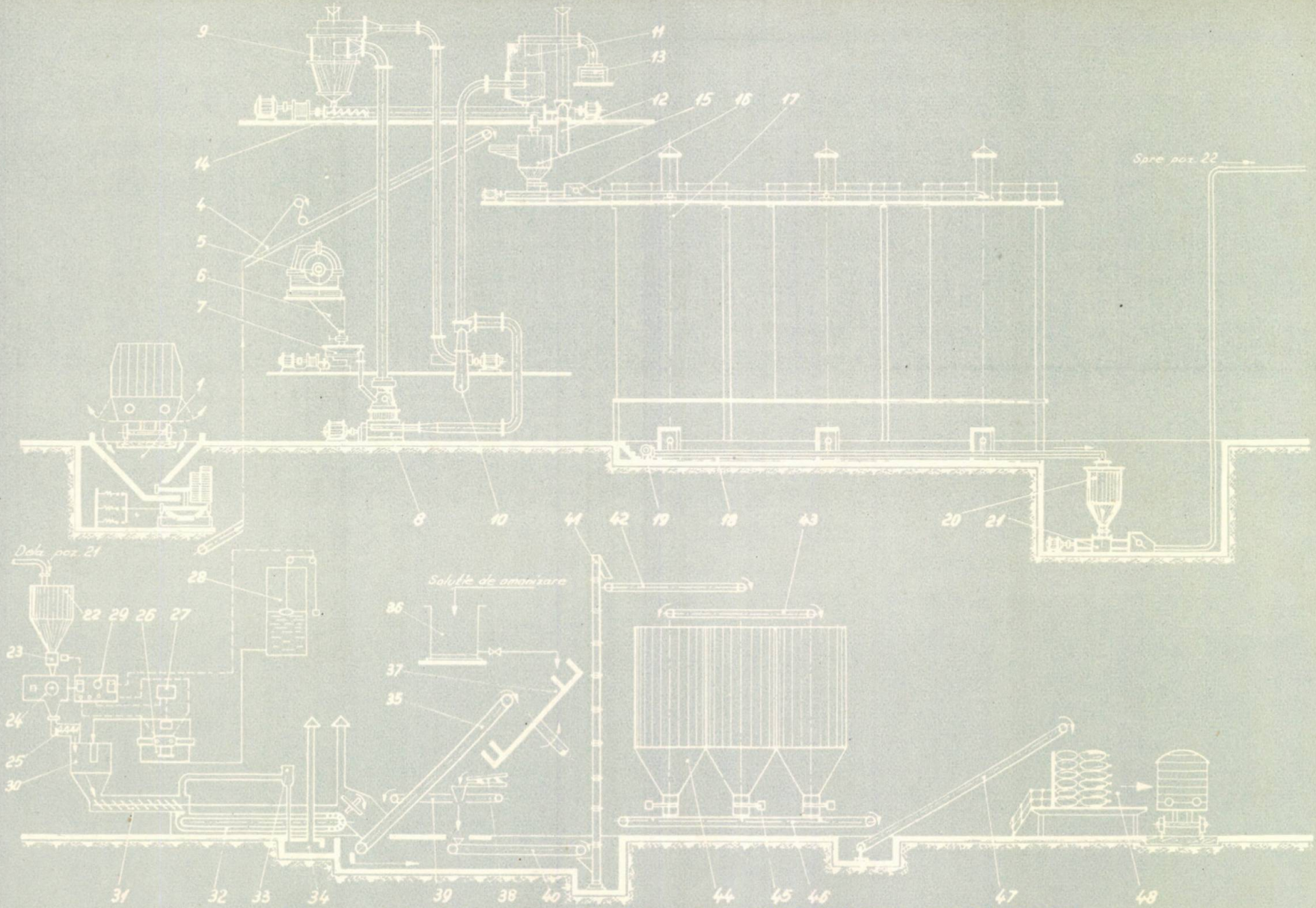
T. Braun: New method used for quantitative chromatography on filter paper 127

DOCUMENTATION 130

ECONOMICAL AND INDUSTRIAL INFORMATIONS FROM THE WORLD 136

CHRONICAL 139

ON THE ACTIVITY OF THE A. S. I. T. . . . 142



Schema unei instalaţii moderne pentru fabricarea superfosfatului simplu, granulat, amonizat.

1—Buncher de rampă; 2—maşină mobilă de descărcat; 3—transportor cu bandă; 4—transportor cu bandă înclinat; 5—moară cu ciocane; 6—pîlnie; 7—dozator cu taler; 8—moară cu valţuri şi separator de aer; 9—ciclon; 10—suflantă principală; 11—filtru cu saci; 12—suflanta secundară; 13—baterie pentru aer cald; 14—transportor cu melc; 15—buncher; 16—pompa Fuller; 17—siloz; 18—rigolă pneumatică; 19—ventilator; 20—buncher; 21—pompă Fuller; 22—buncher de alimentare; 23—alimentator; 24—cîntar automat de dozat fosfat; 25—transportor cu şnec; 26—pompă cu piston pentru dozat acidul; 27—regulator de turaţie; 28—vas de acid cu indicator de nivel; 29—tablou cu aparat de reglare automată a dozării; 30—aparat de reacţie; 31—amestecător 32—transportor; 33—scruber; 34—bazin colector; 35—transportor cu bandă; 36—vas pentru soluţia de amonizare; 37—granulator cu taler; 38—sită vibratorie; 39—transportor cu bandă; 40—transportor cu bandă; 41—elevator; 42—transportor cu bandă; 43—transportor cu bandă reversibil; 44—buncher pentru fosfat granulat; 45—cîntar pentru însăcuire; 46—transportor cu bandă pentru saci; 47—transportor cu bandă înclinat; 48—depozit de superfosfat granulat, amonizat.

И. Дримуш и И. Гуерон Проф. К. И. Истрати.

Профессор доктор К. И. Истрати, химик, врач, историк, археолог, был одним из выдающихся румынских ученых перед первой мировой войной.

Он открыл новый класс красителей без азота (францины) и выполнил ряд важных работ по органической химии в области ароматических соединений. Особое значение имеет вклад проф. Истрати по установлению рациональной номенклатуры в органической химии. Дается перечень научных работ проф. К. И. Истрати, по химии или в связи с химией а также работ о творчестве К. И. Истрати.

92 C. Istrati : 54

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 2 (februarie)

М. Михалку: Радиоизотопы в технологической химии.

В статье подробно излагается применение радиоэлементов в химической промышленности. При этом дается систематическое описание проблем связанную с данным вопросом. В заключение приводится ряд конкретных примеров из области технологии пластмасс и каучука.

546.79; 546.73.02; 66.081

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 2 (februarie)

И. Блум: Значение развития условий исследования химико-технических и технологических характеристик угольных месторождений РНР.

Рассматривается существующее положение и дальнейшие перспективы разработки и применения классических видов топлива: каменный уголь, нефть и естественный горючий газ, по отношению к производству и переработке ядерного топлива.

Уточняется, что ритмика роста мирового расхода энергии не может быть удовлетворена темпом выработки классического топлива.

В течение следующих 2 3 десятилетий ядерное топливо явится дополнением для удовлетворения все возрастающих нужд в энергии.

620.92; 553.9

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 2 (februarie)

Д. Поппер: Расчет и конструкция шнековых конвейеров.

Обсуждается проблема закрытых шнековых конвейеров, применяемых в химической промышленности. Указываются принципы работы оборудования с соответствующими схемами, его преимущества и недостатки. Описывается способ расчета основных узлов, сопровождаемый диаграммами и таблицами коэффициентов. В последней части рассматриваются конструктивные узлы конвейера, причем дается характеристика каждого элемента, соответствующие схемы и области применения.

621.867.4

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 2 (februarie)

Ш. Лупан и Б. Радой: Одновременное производство глинозема и серной кислоты из боксита и гипса.

Приводятся результаты производственных испытаний клинкеризации смеси, состоящей из 635 кг обезвоженного гипса, 335 кг боксита и 30 кг кокса в печи длиной 60 кг.

Получены сернистый газ 8—11% SO_2 и клинкер, из которого извлекали глинозем с выходом 60—80%, в зависимости от температуры и отношения разложения $\left(\text{молярное отношение } \frac{Na_2CO_3}{Al_2O_3}\right)$

Проверено поведение полученных цементов.

661.862.22; 661.25

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 2 (februarie)

И. Вассерман: О нормализации и типизации промышленной химической аппаратуры.

В статье указывается на необходимость нормализации и типизации промышленной химической аппаратуры в данной стадии химической промышленности и первые результаты работы, развернутой в этом направлении Институтом „ИПРОХИМ".

Решающую роль в деле направления этой деятельности сыграли две статьи опубликованные в советском журнале „Стандартизация" (3/1954 и 6/1955).

Вносится ряд предложений по расширению и улучшению начатой работы.

66.023; 66.05.62; 33.04.1

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 2 (februarie)

А. Немет и К. Кырлоган: Использование термо-магнитной апаратуры и инфра-красных лучей для анализа газов при производстве ацетилена из газа метана.

При производстве ацетилена из метана для определеняя кислорода применяется термо-магнитный анализатор, а для определения ацетилена-анализатор с инфра-красными лучами.

Дается теория этих методов, описываются важнейшие конструкции аппаратов и указывается наиболее целесообразный способ их установки.

В заключение приводится ряд данных в связи с применением этих аппаратов в технике.

545.82; 621.317.4; 661.715.314.2

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 2 (februarie)

В. Барканеску: Новые проблемы и методы в аналитичесой химии.

Автор разбирает ряд проблем аналитической химии, как то: аналитическая классификация в свете энергетических соображений, чувствительность аналитических химичесих реакций, точность анализа, вопрос погрешностей и необходимость быстрого проведения анализов в производственных процессах. Далее рассматриваются новые методы аналитической химии, а именно: комплексометрия, каталитемитрия, хроматография, отделение соосаждением, экстрирование, электрография и радиометрия. Отмечается необходимость дальнейшего сотрудничества химиков-аналитиков с аналитичесой группой химического отдела АСИТ.

M. Mihalcu: **Die radioaktiven Isotopen in der chemischen Technologie.**

Der Verfasser gibt eine kurze Übersicht der Verwendung von radioaktiven Elementen in der chemischen Industrie und eine systematische Darstellung der diesbezüglichen Problemen.

Zum Schluss werden einige konkrete Beispiele aus der Technologie der Kunststoffe und des Kautschuks angeführt.

546.79 ; 543.73.02 ; 66.081

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 2 (februarie)

I. Drimuş und I. Gueron: **Professor Constantin I. Istrati, ein grosser rumänischer Chemiker.**

Professor Dr. C. I. Istrati, als Chemiker, Arzt, Historiker, Archäologe zeitlebens tätig, stellt eine der hervorragendsten Persönlichkeiten der rumänischen Wissenschaft vor dem ersten Weltkrieg dar.

Als Forscher, fand er eine neue Klasse Farbstoffe ohne Stickstoff (Francine) und hinterliess bedeutende Arbeiten auf dem Gebiet der cromatischen Kombinationen.

C. I. Istrati hat einen wichtigen Beitrag zur Festsetzung einer rationellen Nomenklatur in der organischen Chemie.

92 C. Istrati : 54

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 2 (februarie)

D. Popper: **Berechnung und Konstruktion der Schneckenförderer.**

Der Artikel behandelt das Problem der geschlossenen Schneckenförderer die in der chemischen Industrie gebraucht werden. Es werden die Betriebsprinzipien- und schemen, sowie die Vorteile und Nachteile dieses Apparates angeführt. Der Verfasser gibt die Berechnungsmethode der verschiedenen spezifischen Elemente des Apparates, sowie die betreffenden Formeln. Die Berechnung ist mit Koeffiziententabellen und Diagrammen ergänzt. Abschliessend werden die Konstruktionselemente des Förderers, deren Charakteristiken, die diesbezüglichen Skizzen und Anwendungsgebiete angegeben.

621.867.4 Revista de Chimie, VIII (1957) nr. 2 (februarie)

I. Blum: **Die Bedeutung der Entwicklung der Forschungsbedingungen für die chemi ch-technischen und technologischen Eigenschaften der fossilen Kohlen in Rumänien.**

Es wird die gegenwärtige und zukünftige Lage der Gewinnung und Verwendung von klassischen Brennstoffen im Vergleich zur Produktion und Verarbeitung der Kernenergie analysiert. Der Rythmus des Weltverbrauches an Energie ist mit der Produktion von klassischen Brennstoffen nicht mehr in Einklang zu bringen.

Für die nächsten 20—30 Jahre, wird die Kernenergie sich den klassischen Brenstoffen anschliessen, um den steigenden Weltverbrauch an Energie zu decken.

620.92 ; 553.9 Revista de Chimie, VIII, (1958) nr. 2 (februarie)

I. Wasserman: **Über die Normung und Typisierung der Apparatur für die chemische Industrie.**

Der Artikel zeigt die Notwendigkeit der Normung und Typisierung der industriellen chemischen Apparatur im Entwicklungsstadium der chemischen Industrie und zählt die ersten Ergebnisse des Institutes für die Projektierung chemischer Fabriken in dieser Richtung auf.

Für die Feststellung der hauptsächlichen Richtlinie auf diesem Gebiet waren zwei, in der sowjetischen Zeitschrift „Standardizaţia (3/1954 und 6/1955) erschienenen Artikel massgebend.

Es werden eine Reihe von Vorschlägen zur Erweiterung und Verbesserung der begonnenen Aktion gemacht.

66.023 ; 66.05.62 ; 33.04.1

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 2 (februarie)

St. Lupan und R. Bădoi: **Die gleichzeitige Herstellung von Tonerde und Schwefelsäure aus Bauxit und Gips.**

Es werden die Ergebnisse der industriellen Versuche in einem 60 Meter langem Ofen zur Klinkerisierung eines Gemisches von 635 kg entwässerten Gips, 335 kg Bauxit und 30 kg Koks, beschrieben.

Man erhielt 8—11 %-ige SO_2 Gase und eine Schlacke welche eine Ausbeute an Tonerde von 60—80 % ergab. Die Ausbeute ist von der Temperatur und dem Aufschlussverhältnis abhängig.

Die erhaltenen Tonerdezemente wurden auf ihr Verhalten geprüft.

661.862.22 ; 661.25

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 2 (februarie)

V. Bărcănescu: **Neue Probleme und Methoden in der analytischen Chemie.**

Der Verfasser erläutert einige Probleme der analytischen Chemie, wie : die analytische Klassifizierung im Rahmen der energetischen Erwägungen, die Präzision in der Analyse, das Problem der Fehler und der Schnellanalysen in den Betriebsprozessen.

Im zweiten Teil behandelt der Verfasser prinzipiell die neuen Methoden, die in der analytischen Chemie eingeführt wurden : Komplexometrie, Katalytimetrie, Chromatographie, Trennung durch Koausscheidung, Extraktion, Elektrographie und Radiometrie. Abschliessend drückt der Verfasser die Hoffnung auf zukünftige Zusammenarbeit der Analytiker mit der analytischen Gruppe der Abteilung für Chemie A.S.I.T.aus.

543 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 2 (februarie)

A. Nemeth und C. Cîrlogan: **Die Anwendung von termomagnetischen und IR-Apparaten für Gasanalysen bei der Herstellung von Acetylen aus Methan.**

Bei der Herstellung von Acetylen aus Naturgas benützt man zur Bestimmung des Sauerstoffs, einen termomagnetischen Analysator und zur Bestimmung des Acetylens einen IR-Analysator.

Im Artikel wird die Theorie dieser Methoden, die wichtigsten Typen und die richtigste Anordnung der Apparate angeführt.

Zum Schluss werden einige Ergebnisse der technischen Anwendung dieser Apparate aufgezählt.

545.82 ; 621.317.4 ; 661.715.314.2

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 2 (februarie)

Könyvtár TULAJDONA

REVISTA DE CHIMIE

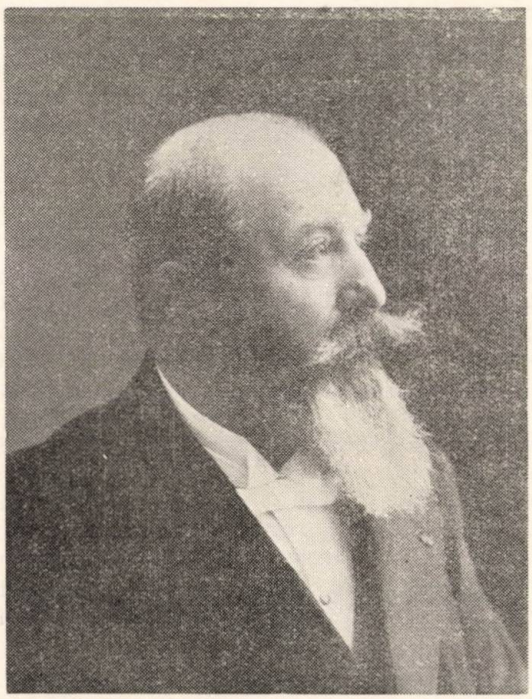
ANUL VIII Nr. 2 FEBRUARIE 1957

PROFESORUL CONSTANTIN I. ISTRATI, UN MARE CHIMIST ROMÎN (1850 — 1918)

Conf. I. DRIMUŞ şi *ing. I. GUERON*

UNA dintre figurile cele mai reprezentative ale ştiinţei romîneşti dinaintea primului război mondial a fost profesorul Constantin I. Istrati.

S-a născut la 5 septembrie 1850, în oraşul Roman. Părinţii săi, oameni cu oarecare stare, se trăgeau dintr-o veche familie de răzeşi. Mama era o femeie foarte cultă, care i-a inspirat de tînăr acea dragoste de ştiinţă care a fost călăuza întregei sale vieţi. Studiile elementare şi medii le-a făcut în parte pe cale particulară, în parte la diferite instituţii de învăţămînt din Bacău, Roman şi Iaşi. Firea voluntară şi aventuroasă a lui Istrati nu s-a putut împăca cu rigorile internatului Academiei Naţionale din Iaşi şi el profită de prima ocazie pentru a se înscrie la Şcoala de Medicină Militară pe care tocmai o deschisese dr. Davilla. Puternic impresionat de personalitatea acestuia, Istrati devine un elev fruntaş. Începînd din 1871, urmează în paralel cursurile Facultăţii de ştiinţe şi ale Facultăţii de medicină, iar începînd din 1872, ocupă locul de ajutor de asistent în laboratorul de chimie de sub conducerea dr. chimist Alfred Bernath. În 1873, îl găsim ca preşedinte al Societăţii studenţilor în medicină, înfiinţată de el.



Prof. Constantin I. Istrati

Iată ce scrie Constantin Bacalbaşa în 1928, despre Constantin I. Istrati [124]:

„În preziua războiului pentru neatîrnare, în iarna anului 1876, fiorii unei vieţi noua şi presimţirea unei prefaceri naţionale începea să agite tineretul romînesc. Constituţia lui Midhat Paşa, care trata Romînia drept provincie turcească fu semnalul agitaţiilor, studenţii universitari se întrunesc şi votează moţiuni de protestare, apoi cer instructori militari pentru ca să dea ţării soldaţi conştienţi pentru evenimentele ce se prevedeau.

Pe o iarnă grea, cu zăpadă pînă la glezne, studenţii universitari fac exerciţii milităreşti în marea curte a cazarmei jandarmilor pedeştri; în capul flancului drept, un student în medicină atrage privirile: înalt, chipeş, bărbos, studentul doctorand Constantin Istrati se distinge".

Izbucnind războiul independenţei, tînărul doctor Istrati cere să fie trimis pe front. A luat parte la asaltul Griviţei. El îşi consacră toată energia vindecării rănilor, activitate pentru care a fost distins cu numeroase decoraţii romîneşti şi ruseşti. Chiar şi sultanul îl distinge cu ordinul Medgidia, clasa III-a, pentru îngrijirea soldaţilor turci căzuţi în captivitate. Aproape de sfîrşitul campaniei contractează de la bolnavii pe care îi îngrijea, febra tifoidă.

Reintors în ţară, scrie o lucrare despre „Locuinţa ţăranului romîn" care este un sguduitor act de acuzare faţă de aceia care conduceau pe atunci destinele ţării.

În 1882, deşi se găsea în faţa unei strălucite cariere medicale, rupe legăturile cu medicina şi pleacă la Paris să studieze chimia, pentru ca în 1885 să-şi susţină teza de doctorat în

chimie [6] pe care a lucrat-o sub conducerea lui Friedel şi peste cîteva luni de zile, ocupă prin concurs o catedră de chimie la Universitatea din Bucureşti.

Începînd de la această dată, în modestul său laborator instalat în spitalul Colţea, Istrati creşte cadre valoroase de chimişti şi face lucrări care l-au făcut cunoscut atît în ţară, cît şi peste hotare.

Profesorul Istrati s-a ocupat în special de sinteza şi studiul proprietăţilor produselor organice halogenate. A descoperit o clasă nouă de coloranţi fără conţinut de azot, care sub numele de franceine [9], [12], [16], [17], au intrat în literatura chimică universală.

În afară de preocupările ştiinţifice a urmărit şi anumite probleme tehnologice. Preocupat în permanenţă de mijloacele de ridicare economică a ţării, a studiat bogăţiile solului şi subsolului nostru, publicînd studii asupra salinelor şi sării [19], [20], [36], [46], [50], [53], [56], [90], petrolului [10], [34], [42], [68], [109], chihlimbarului [60], [73], [86], [101], din regiunea Buzău şi Dobrogea, ozocheritei [70] precum şi asupra unor produse alimentare romîneşti [80], [95], [96].

În 1889 este ales membru corespondent, zece ani mai tîrziu membru în locul lui Ioan Ghica şi mai apoi preşedinte al Academiei Romîne. În 1898 Facultatea de ştiinţe îl alege decan. Trei ani mai tîrziu, Academia franceză de medicină îl alege ca membru corespondent.

Dorind să facă chimia cît mai cunoscută, publică în 1891 un „Curs elementar de chimie" [35]. Această carte a fost retipărită în numeroase ediţii, mai tîrziu în colaborare cu prof. G. G. Longinescu. A fost o carte foarte apreciată în liceele noastre şi mulţi din generaţia chimiştilor mai vechi sau de vîrstă mijlocie declară şi astăzi că au prins dragoste faţă de ştiinţa chimiei citind această minunată carte. Este regretabil că după moartea profesorului Longinescu, nu s-a mai găsit nimeni ca să o readapteze şi să propună reintroducerea ei în învăţămînt.

Această carte reprezintă un eveniment în literatura didactică romînă şi a fost primită atît de favorabil de lumea ştiinţifică străină, încît a fost tradusă în 1895 în limba franceză şi introdusă în liceele franceze ca manual didactic. Mai tîrziu, tradusă în limba spaniolă, a servit ca manual didactic în Mexic.

În păstrarea familiei Istrati se găseşte un album în care autorul cărţii de mai sus a strîns scrisorile pe care le-a primit de la cei mai mari chimişti contemporani, în urma apariţiei manualului său. Se pot citi aici scrisori autografe de la Kékulé, Friedel, Béchamp, Hoffmann, Mendelejev, Canizzaro, Beilstein şi mulţi alţii.

Interesante sînt lucrările profesorului Istrati în domeniul nomenclaturii chimice organice [38], [65], [88], [111], [114]. A participat la Geneva în calitate de delegat al Romîniei la Congresul internaţional pentru nomenclatura chimică şi a scris o lucrare de 1 200 pagini, tratînd această problemă, lucrare care este considerată ca cea mai bună din cîte au apărut pînă în perioada respectivă [114].

Activitatea profesorului Istrati este extraordinar de multilaterală. În afară de chimie şi de medicină, a avut preocupări istorice, filologice, arheologice, sociale, politice, literare şi a.m.d. Numărul total al lucrărilor sale publicate trece de 200.

Ca popularizator al ştiinţelor exacte, profesorul Istrati ocupă un loc de frunte. A ţinut un număr foarte mare de conferinţe din cele mai variate domenii, atît în ţară, cît şi în străinătate.

Profesorul Istrati a dus o vastă activitate organizatorică. El este acela care în 1890 înfiinţează Societatea romînă de ştiinţe fizice, devenită apoi Societatea romînă de ştiinţe din Bucureşti, fiind conducătorul ei pînă la moarte; iar în ianuarie 1892, scoate primul număr al „Buletinului Societăţii de Ştiinţe Fizice" redactat în romîneşte şi franţuzeşte. În 1902 înfiinţează Asociaţiunea romînă pentru înaintarea şi răspîndirea ştiinţelor.

El a fost iniţiatorul şi organizatorul marii expoziţii din 1906. Activitatea profesorului Istrati în această perioadă, în calitate de comisar general al expoziţiei, a fost extrem de fructuoasă. Drumul ce lega pe vremea aceea Bucureştiul propriu zis de cimitirul Bellu trecea pe lîngă o vastă paragină mlăştinoasă, un focar de infecţie a capitalei, impărăţia netulburată a ţînţarilor şi broaştelor — cum spune un contemporan. Printr-o muncă încordată de 11 luni de zile, sub conducerea profesorului Istrati, această paragină se transformă în frumosul parc pe care-l cunoaştem astăzi sub numele de Parcul Libertăţii. În 1928, foştii elevi şi admiratorii profesorului Istrati i-au aşezat statuia de bronz în mijlocul acestui parc.

Numeroase au fost preocupările istorice şi literare ale profesorului Istrati. Preocupat de trecutul mai apropiat al poporului nostru, a scris biografiile a numeroşi oameni de seamă. Amintim biografiile: dr. Davilla, Bacaloglu, Ştefan Micle, chimistul francez Béchamp, pictorul Teodor Aman, Ion Ghica şi Gheorghe Assaki.

Preocupat de trecutul mai îndepărtat al ţării, a strîns o bogată colecţie istorică şi artistică. Simburele acestei colecţii este format de colecţia mamei sale. Profesorul Istrati era pătimaş în adunarea pieselor vechi şi rare şi de multe ori făcea jertfe materiale grele pentru a obţine de la diferiţi negustori de antichităţi cîte o veche carte romînească, un tablou, o armă sau o scrisoare. O parte din obiectele colecţiei au fost jefuite în timpul primului

război mondial de armatele germane. Restul obiectelor din colecție a fost depus la muzeul din Turnu-Severin.

Profesorul Istrati a fost de o corectitudine ireproșabilă. A trăit o viață întreagă în condiții modeste și după ce a murit, a lăsat familiei o avere neînsemnată. Un exemplu care ilustrează probitatea profesorului Istrati este următorul: în ziua examenului, avea obiceiul să citească în public toate biletelele cu „intervenții", chiar dacă acestea proveneau de la persoanele cele mai sus puse. A reușit astfel în trei ani să stîrpească din cadrul catedrei sale acest obicei.

Iată cum îl caracterizează naturalistul Emil Racoviță, președintele de pe vremuri al Academiei Romîne, pe profesorul Istrati: „Ca profesor, doctorul Istrati lasă o amintire recunoscătoare, adînc brăzdată în memoria elevilor săi. Convingerea cu care vorbea era încă mărită prin glasul său puternic, dar nuanțat; cînd avea de vorbit de chestiuni grele sau prea tehnice, știa cu artă să le împletească cu anecdote din istoria științei sau din viața marilor chimiști și astfel, totdeauna, prelegerile sale erau ascultate cu plăcere. De almintrelea, că a fost profesor bun, ce dovadă mai convingătoare decît succesul Manualului său de Chimie, care a servit la generații de liceeni, nu numai romîni, dar și francezi".

Dr. C. I. Istrati și Dr. Assaki în 1891

Ca om de știință, profesorul Istrati a socotit întotdeauna că știința trebuie să slujească îmbunătățirii vieții omului. Astfel, în cuvîntarea rostită în 1900 la a X-a aniversare a Societății de științe din București [85] Istrati spunea: „Secolul în care intrăm va vedea desigur înaintînd încă mult științele, dar caracteristica sa va fi de a vedea dînd ele roadele utile la care sînt destinate.

Cercetarea pură, uimitoare ca metode și rezultate obținute, va caracteriza cu deosebire pe al XIX-lea, aplicațiunile care decurg și care vor fi neînchipuit de variate, de mărețe și de utile, vor caracteriza pe al XX-lea. Forțele colosale ale naturii, ca și mica bacterie, vor fi utilizate spre a satisface necesitățile vieții omului, care e pe drum de a transforma planeta și de a-și crea alte condiții de viață decît acelea ce i-a lăsat la început Dumnezeu la dispoziție.

În aceasta constă progresul, perfecțiunea.

A cerceta, a scruta, a te lumina și utiliza pentru a face ca corpul să nu sufere, cugetarea să se înalțe și inima să se înnobileze, iată în esență scopul evoluțiunii în viața terestră".

Profesorul Istrati, bolnav, pleacă la Paris în 1917 pentru a-și îngriji sănătatea și moare în ianuarie 1918, în spitalul Institutului Pasteur. După propria sa dorință, este incinerat, iar cenușa este adusă acasă pentru a se odihni în pămîntul patriei.

Profesorul Istrati a fost una din personalitățile strălucite ale Romîniei de dinaintea primului război mondial. A fost profesor, cercetător, popularizator al științelor exacte, om de litere, organizator al mișcării științifice și om de stat. L-a caracterizat o multitudine neobișnuită de preocupări dar mai presus de toate, o adîncă iubire de țară. Cercetarea și reconsiderarea operei doctorului C. I. Istrati face parte din activitatea de reconsiderare a operei chimiștilor romîni din trecut, care se duce în cadrul Secției de Chimie a Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor.

În 1955 și 1956, Ministerul Industriei Chimice a luat hotărîrea să denumească două întreprinderi importante ale sectorului chimic cu numele profesorului chimist Petru Poni și al profesorului chimist Nicolae Teclu.

Salutăm cu bucurie hotărîrea Ministerului Industriei Chimice de a denumi una din unitățile noastre moderne de materii colorante cu numele profesorului Constantin Istrati.

Lucrările de chimie sau în legătură cu chimia ale lui C. I. Istrati

[1] *Introducere la cursul de chimie judiciară.* Gazeta Medico-Chirurgicală, nr. 7, 8, 9, 10, 10 bis, 11, 12, 13, iunie-octombrie 1879.

[2] *Considerațiuni generale relative la progresele chimiei prin sinteză și în special despre atropina artificială.* Analele medicale romîne, nr. 4, 5, 6, 7—8, august-decembrie 1881.

[3] *Despre importanța și rolul chimiei în științele medicale.* Lecție de deschidere a cursului de chimie la Școala de medicină și farmacie din București, București 1882.

[4] *Despre etilbenzenul monoclorat,* Bulletin de la Société Chimique de Paris, T. II, 1884, pag. 111.

[5] *Bromhidratul de chinină.* Gazette hebdomadaire de médecine et de chirurgie, 27 februarie 1885.

[6] *Despre derivații cloruați ai etilbenzenului și cîteva observațiuni cu privire la punctele de fierbere în seria aromatică.* Teză prezentată la Facultatea de Științe din Paris, 1885 publicată și în Annales de Chimie et de Physique T VI, 6-e série 1885, pag. 475.

[7] *Acțiunea acidului sulfuric asupra derivaților cloruați superiori ai benzenului,* Bull. Soc. Chim. Paris II, 48, 1887. pag. 35.

[8] *Despre cîțiva derivați nitroclorurați ai etilbenzenului.* Bull. Soc. Chim. Paris, II, 48, 1887, pag. 41.
[9] *Despre franceine.* Curs de deschidere pentru catedra de chimie organică de la Facultatea de Științe din București, București 1887.
[10] *Gazul sau petroleul impur ce se vinde în comerț.* București 1888.
[11] *Sulfobenzida,* Bul. Soc. Politehn. din Romînia, martie-april 1888, pag 154.
[12] Istrati C. I., Georgescu, Mincu: *Despre o nouă franceină derivată de la tetraclorbenzen* (1. 3. 4. 5.) Bull. Soc. Chim. Paris. II, 1888, pag. 623.
[13] *Locul științelor fizice în concertul cunoștințelor umane. Deosebirea dintre fizică și chimie și viitorul lor.* București 1889.
[14] *Anuarul laboratorului de chimie organică pe anul bugetar* 1888—89. București 1889.
[15] *Despre o diferență de reacție în chimia organică între acizii sulfuric și selenic.* Bull. Soc. Chim. Paris, III-e série nr. I, 1889, p. 480 Publicată și în limba romînă, broșură, București 1889.
[16] *Cîteva date noi relativ la franceine.* Bull. Soc. Chim. Paris III-e série, nr. 1, 1889, pag. 481.
[17] *Despre franceina derivată de la* $C_6H_3Cl_3$ (1.2.4.) Bull. Soc. Chim. Paris. III-serie, nr. 1, 1889, pag. 488.
[18] *Transformarea derivaților sulfonici sub influența căldurii în prezența acidului sulfuric.* Bul. Soc. Chim. Paris. III-serie nr. 1, 1889, pag. 492.
[19] *Compoziția chimică și cîteva observațiuni relative la sarea gemă din cele patru mine ale Romînei.* Bul. Soc. Politehn. mai-iunie 1889.
[20] *Compoziția chimică a sării geme din Romînia.* Bull. Soc. Chim. Paris,. nr. 2. 1889, pag. 4.
[21] *Acțiunea iodului în prezența acidului sulfuric asupra acidului benzensulfonic.* Assoc. Franc. avancement Sciences. 1889. I-ère part. pag. 271.
[22] Istrati C. I. și Petricu : *Despre o nouă metodă de clorurare a benzenului.* Assoc. Fr. 'Avancement des Sci. 1889. I-ère partie pag. 272.
[23] *Acțiunea acidului azotic fumans asupra hexaclorbenzenului.* Bul. Soc. Politehnice, sept.-oct. 1889.
[24] *Despre benzenul tetraiodat.* Assoc. Fr. Avanc. Sci. 18-Sess. 1889.
[25] *Discuție asupra camforului.* Assoc. Fr. Avanc. Sci. 18-Sess. 1889.
[26] *Despre transformarea para-diclorbenzenului în izomer meta.* Bull. Soc. Chim. Paris. III. febr. 1890. pag. 186.
[27] *Discurs rostit la inaugurarea laboratorului de chimie organică cu ocaziunea mutării în localul nou de pe cheiul Dîmboviței.* București 1890.
[28] *Despre întrebuințarea și acțiunea acidului sulfuric în chimia organică.* Bul. Soc. Politehnice 1890.
[29] *Cuvîntare în ședința de la 24 martie* (5 aprilie) 1890 a societății de științe fizice. Bul. Soc. de Științ. Fiz. an. I. nr. 1, ianuarie 1892.
[30] *O nouă metodă generală de iodurare în seria aromatică.* Bull. Soc. Chim. Paris. 5, 1891, pag. 158.
[31] Istrati C. I. și Georgescu: *Acțiunea iodului în prezența acidului sulfuric asupra fenilsulfonatului de calciu.* Bull. Soc. Chim. Paris 5, 1891, pag. 162.
[32] Istrati C. I. și Petricu: *Acțiunea clorului asupra benzenului în prezența acidului sulfuric.* Bull. Soc. Chim. Paris, 5, 1891, pag. 165.
[33] *Despre monoiodpentaclorbenzen.* Bull. Soc. Chim. Paris. 5. 1891. pag. 169.
[34] Saligny A. O., Cucu N. Starostescu și Istrati C. I. *Cercetări asupra păcurilor din Romînia.* București 1891.
[35] *Curs elementar de chimie.* Ediția I-a, București 1891.
[36] *Sarea românească.* Scrisoare relativă la o critică defavorabilă sării din țară. 27 noiembrie (9 decembrie) 1891.
[37] *Istoria dezvoltării noastre științifice pînă în* 1860. Bul. Soc. St. Fiz. 1, 1892.
[38] *Nomenclatura în chimia organică.,* Bul. Soc. St. Fiz. I, 1892 pag. 25, 29, 40, 117, 124, 141, 168, 172, 177.
[39] *Chimia populară.* București 1892.
[40] Istrati C. I. și Edeleanu L. *Acțiunea anhidridei acetice asupra glucozei.* Bul. Soc. St. Fiz. I, 1892, pag. 46.
[41] *Despre o substanță cristalizată extrasă din pluta.* Bull. Soc. Chim. Paris. 7. 1892. pag. 164.
[42] *Despre țițeiurile din Romînia.* Bull. Soc. Chim. Paris. 7, 1892, pag. 274.
[43] Istrati C. I. și Georgescu: *Despre cîțiva noi derivați iodați ai benzenului.* Bul. Soc. St. Fiz. I, 1892. pag. 56.
[44] *Cuvîntare cu ocazia primei aniversări a înființării societății de științe fizice.,* Bul. Soc. St. Fiz. I, 1892. pag. 82.
[45] *Despre iodurarea tetraclorbenzenilor,* Bul. Soc. St. Fiz. I, 1892, pag. 156.
[46] *Cîteva date referitoare la compoziția a cinci varietăți comerciale de sare marină din Rusia, a unei varietăți din Fochis și a alteia din Italia.* Bul. Soc. St. Fiz. I, 1892, pag. 195.
[47] Istrati C. I. și Edeleanu L.: *Despre iodurarea para-dibrombenzenului.* Bul. Soc. St. Fiz. I, 1892, pag. 205.
[48] *Analiza unei pulberi fără fum.* Bul. Soc. St. Fizice I, 1892 pag 225.
[49] *Despre iodurarea triclorbenzenului* ·1. 2. 4., Bul. Soc. St. Fiz. II, 1893. pag. 8.
[50] *Sarea gemă și în particular cea din Romînia.,* Bul. Soc. St. Fiz. II, 1893, pag. 12, 27, 124, 134, 204, 262.
[51] *Bibliografia și lucrările lui* Emanuel Bacaloglu, Bul. Soc. St. Fiz. II, 1893.
[52] *Dare de seamă la a cincea aniversare a Societății de Științe Fizice,* Bul. Soc. St. Fiz. III, 1894, pag. 4.
[53] *Anexe la studiul sării geme din Romînia.* Bul Soc. St. Fiz. III, 1894, pag. 104.
[54] *Despre organizarea serviciului de inspecție a produselor alimentare în Romînia.* Compte-rendu du Congrès International de Chimie appliquée de Bruxelles-Anvers 1894, pag. 287.
[55] *Despre inconvenientele alcoolilor impuri și modul de obținere a alcoolilor puri.* Compte-rendu du Congrès International de Chimie appliquée de Bruxelles-Anvers 1894 pag. CLXXX.
[56] *Sarea din sarniștele Romîniei.* București 1894.
[57] *Noțiuni elementare de chimie pentru seminarii, școli normale și externate,* București 1894.
[58] *Biografia marelui chimist francez* I. A. Béchamp. București 1894.
[59] *Centenarul lui* Lavoisier 1794—1894. București 1894.
[60] *Romanita sau succinul din Romînia.* Bul. Soc. St. Fiz. IV, nr. 3—4 1895, pag. 77.
[61] *Dare de seamă a secretarului Societății de Științe fizice,* Bul. Soc. St. Fiz. IV, nr. 3—4, 1895.
[62] *Alexie Marin. Biografia.* Bul. Soc. St. Fiz. IV, nr. 5—6, 1895 pag. 54.
[63] *Unitatea materiei.* Bul. Soc. St. Fiz. V, nr. 5—6, 1896, p. 79.
[64] August Friedrich Kékulé von Stradonitz, Bul. Soc. St. Fiz. V, nr. 8, 1896, pag. 125.
[65] *Studiu asupra nomenclaturii în chimia organică.* Partea I-a Hidrocarburi. Derivați halogenați ai hidrocarburilor. Bul. Soc. St. Fiz. V, nr. 9—10, 1896.
[66] *Cum trebuie definită chimia organică?* Bul. Soc. St. Fiz. V. nr. 12,1896.
[67] Saligny A. O. și Istrati C. I.: *Analiza apei potabile de lîngă București.* Bul. Soc. St. Fiz. V, nr. 12, 1896. p. 303.
[68] *Cîteva cuvinte relative la petroleul ce se vinde în capitală* Bul. Soc. St. Fiz. V, nr. 12, 1896, pag. 308.
[69] *Despre cîțiva noi derivați ai monoclorbenzenului.* Bul. Soc. de Științe, VI, 1897. pag. 47.
[70] *Despre ozocherita* (ceară de Moldova) *din Romînia.* Bul. Soc. St. VI, 1897. pag. 61.
[71] *Completări la studiul romanitei.* (Succinul din Romînia) Bul. Soc. St. VI, 1897, pag. 55.
[72] *Despre cîteva noi reacții permițînd identificarea aldehidelor în alcooli.* Bul. Soc. St. VII, 1898, pag. 163.
[73] *Cîteva date noi privind răspîndirea romanitei.* (Succinul din Romînia) Bul. Soc. St. VII, 1898, pag. 272.
[74] *Darea de seamă anuală a Societății de științe,* Bul. Soc. St. 1898.

[75] *Cuvîntare cu prilejul celei de a 8-a aniversări de la întemeierea Societăţii de Ştiinţe din Bucureşti.* Bul. Soc. de St. 1898.

[76] *Despre tribromo* 1. 3. 5. *triiod* 2.4.6. *benzenul.* Bul. Soc. St. VII, 1898, pag. 454.

[77] *Despre o chinoleină diiodată.* Bul. Soc. St. VII, 1898. p. 454.

[78] Istrati C. I. şi Zaharia A.: *Despre solubilitatea camforului.* Bul. Soc. St. VII, 1898, pag. 458.

[79] Istrati C. I. şi Oettinger G.: *Studiu asupra zaharului reducător conţinut în 13 varietăţi de porumb cultivate la Bucureşti în* 1897. Bul. Soc. St. VII, nr. 6, 1898 pag. 516.

[80] Istrati C. I. şi Procaj G.: *Cîteva date sumare asupra compoziţiei bragei.* Bul. Soc. St. VIII, 1899, pag. 78.

[81] Istrati C. I. şi Oettinger G.: *Despre zaharul reducător şi invertibil conţinut în tulpinele de porumb.* Bul. Soc. St. VIII, nr. 4 şi 5, 1899, pag. 325.

[82] Istrati C. I. şi Oettinger G.: *Despre zaharul reducător şi invertibil din tulpinile de porumb după îndepărtarea înfloreşcenţei îndată ce ea s-a format.* Comptes-Rendus de l'Acad. de Sci. Paris, nr. 128, 1899, pag. 1115.

[83] Istrati C. I. şi Ostrogovici A.: *Despre cerină şi friedelină.* Comptes-Rendus de l'Acad. Sci. Paris, 128, 1899, pag. 1581.

[84] *Dare de seamă a laboratorului de chimie organică din Bucureşti,* 1888—1900, Bucureşti, 1900.

[85] *Cuvîntare la a zecea aniversare a Soc. de Stiinţe din Bucureşti,* Bucureşti 1900.

[86] *Cîteva date noi privitoare la o probă de romanită găsită pe malul Mării Negre la Tekirghiol.* Bul. Soc. St. IX, 1900, p. 650.

[87] *Asupra importanţei în chimia organică prin găsirea primului radical* de Dl. Gromberg. Bul. Soc. St. IX, nr. 6, 1900.

[88] *Tratat de chimie organică pentru învăţămîntul superior după noua nomenclatură şi cu modificările propuse de autor.* Vol. I., Hidrocarburi şi derivaţi halogenaţi. 1900.

[89] *Caracteristica secolului trecut şi probabilităţi relative la secolul actual.* Bul. Soc. de St. X, nr. 1. 1901.

[90] *Analiza sării geme din muntele Neyba* (Republica Dominicană) Bul. Soc. de St. I, 1892, pag. 193.

[91] *Istoricul asociaţiunii romîne pentru înaintarea şi răspîndirea ştiinţelor.* Darea de seamă cu prilejul celui de al doilea congres al asociaţiei. Iaşi, 1902.

[92] *Istoricul descoperirii unei noi clase de materii colorante şi cîtorva produse ale oxidării anilinei de către aer.* Darea de seamă a Congr. Asoc. pt. Inaint. şi Răsp. Ştiinţ. Iaşi 1902.

[93] *Despre ciclooli şi cenone.* Darea de seamă a Congr. Asoc. pt. Inaint. şi Răsp. St. Iaşi 1902.

[94] *Din istoricul dezvoltării cunoştinţei ştiinţelor pure şi a aplicaţiunilor acestora în ţările romîne.* Dare de seamă a Cong. Asoc. pt. Inaint. şi Răsp. St. Iaşi 1902.

[95] *Vinul artificial din coajă de ulm.* Bul. de St. XI, 1903 p. 153.

[96] *Alcoolul din fructe de Sambuccus ebulus.* (ţuică de boabe de boz). Bul. Soc. St. XI, 1903, p. 511.

[97] *Despre cţiva produşi de oxidare a anilinei de către oxigenul din aer.* Bul. Soc. St. XI, 1903, pag. 514.

[98] Istrati C. I. şi Mihăilescu *M.*: *Acţiunea acidului sulfuric asupra parafinei* Bul. Soc. St. XIII, nr. 3—4, 1904, p. 143.

[99] *Cromatica poporului romîn.* Bul. Soc. St. XII, 1904, p. 176.

[100] Istrati C. I. şi Vraciu A.: *Acţiunea fenaminei* (anilinei) *asupra hexaclorbenzenului.* Darea de seamă a Congr. Asoc. pt. Inaint. şi Răsp. St. Buc. 1905.

[101] Istrati C. I. şi Mihăilescu M.: *Studiul chihlimbarului din Olăneşti.* Darea de seamă a Congr. Asoc pt. Inaint. şi Răsp. St. Bucureşti, 1905, publicată şi în An. Acad. Rom. Mem. Secţ. Ştiinţ. Seria III, I, Memoriul 8, 1923.

[102] *Petru Poni ca om şi savant.* În volumul „Omagiu Prof. Petru Poni" de G. G. Longinescu, Iaşi 1906, pag. 101.

[103] *Scurtă privire istorică asupra dezvoltării ştiinţelor fizice şi în special a chimiei în Romînia.* În Diergart: Beiträge aus der Geschichte der Chemie 1908.

[104] *Cuvîntare la a 19-a aniversare de la înfiinţarea Societăţii romîne de ştiinţe din Bucureşti.* Bul. Soc. St. XVIII, nr. 2—4, 1909.

[105] *Dare de seamă cu ocaziunea aniversării a 20 de ani de la înfiinţarea Societăţii Romîne de Ştiinţe din Bucureşti* Bul. Soc. de St. XIX, nr. 3, 1910.

[106] Istrati C. I. şi Teodorescu C. I.: *Cîteva date relative la dizolvarea cuprului metalic în diferite fracţiuni obţinute prin distilarea petrolului brut.* Bul. Soc. St. XX, nr. 6, 1911, pag. 615.

[107] Istrati C. I. şi Mihăilescu M.: *Acţiunea acidului azotos asupra ciclohexadienului* 2. 5-*on parafeniminic difenamin* 2.5 (dianilido chinon anil). Bul. Soc. St. XX, nr. 6, 1911, pag. 621.

[108] Istrati C. I. şi Mihăilescu M.: *Albanita. Descrierea şi primele date obţinute în studiul ei.* Bul. Soc. St. XX, nr. 6, 1911, pag 626.

[109] Istrati C. I. şi Mihăilescu M.: *O metodă pentru purificarea parafinei şi modificarea cu ajutorul ei a procedeului lui* Marcusson şi Meyerheim. Bul. Soc. St. XX, nr. 6, 1911, pag. 629.

[110] *Cuvîntare în şedinţa din 18 Aprilie* 1912 *a Societăţii Romîne de Ştiinţe.* Bul. Soc. de St. XXI, nr. 1 şi 2. 1912.

[111] *Cîteva date privitoare la nomenclatura în chimia organică,* Bul. Soc. de St. XXI, nr. 1—2, 1912.

[112] *O carte puţin cunoscută despre apele minerale ale Valahiei* Bul. Soc. St. XXI, nr. 1—2, 1912.

[113] Istrati C. I. şi Mihăilescu M.: *Acţiunea anilinei asupra fenului tribromo-triiodat* (1.3.5., 2.4.6.) Bul. Soc. St. XXI, nr. 1—2, 1912.

[114] *Studiu relativ la o nomenclatură generală în chimia organică, bazat şi pe o clasificare raţională a acestei părţi din chimie.* Ed. Acad. Rom. Bucureşti. 1913.

[115] Istrati C. I. şi Zaharia A.: *Referat asupra examenului trecut de* Dl. Dr. N. Dănăilă, candidat la catedra de chimie tehnologică la Facultatea de Ştiinţe din Bucureşti . Bucureşti, 1913.

[116] *Cuvîntare la a 25-a aniversare a Societăţii de Ştiinţe din Bucureşti.* Bul. Soc. de St. XXIV, nr. 5—6, 1915

Lucrării despre C. I. Istrati

[117] *Curriculum vitae.* Manuscris 1906.

[118] * * *: Activitatea D-lui Dr. Constatin I. Istrati , profesor la Universitatea din Bucureşti. Ziarul Cronica 1907. Publicată şi în Broşură. Bucureşti 1907.

[119] Dichter Gabriel: *Doctorul C. I. Istrati intim.* Bucureşti 1907.

[120] Zaharia A.: *Dr. C. I. Istrati.* Cuvîntare în şedinţa Societăţii de Ştiinţe, la 9 iunie 1921. Buc. 1922.

[121] Kiriţescu Constantin: *Dr. C. I. Istrati, un mare romîn şi om de ştiinţă.* Conferinţă ţinută la 7 martie 1938, publ. şi în broşură, Bucureşti 1938.

[122] *Dictionaire encyclopedique des professions libérales et du monde offficiel.* pag. 91, Paris, fără dată.

[123] Longinescu G. G.: *Doctorul C. I. Istrati*: Natura nr. 3, 1923.

[124] Bacalbaşa C., Longinescu G. G., Dănăilă N. şi alţii: Natura, XVII, 9, 1928.

[125] *Diferite note, scrisori şi alte documente păstrate de familia Istrati.*

IMPORTANȚA DEZVOLTĂRII CONDIȚIILOR DE CERCETARE A CARACTERISTICILOR CHIMICO-TEHNICE ȘI TEHNOLOGICE A ZĂCĂMINTELOR DE CĂRBUNI DIN R.P.R.*)

Prof. dr. ing. I. BLUM

Ne aflăm la începutul unei ere noi în istoria omenirii, era energiei atomice.

Situația actuală și perspectivele viitoare, în producerea și utilizarea combustibilului atomic, impune o reconsiderare a poziției actuale și a perspectivelor viitoare a rezervelor energetice reprezentate de combustibilii clasici, a producerii și prelucrării lor, în raport cu desfășurarea viitoare a producției și utilizării combustibilului nuclear.

Denumirea de combustibili clasici este rezervată zăcămintelor de caustobiolite: cărbuni fosili, țiței, gaze combustibile naturale de zăcămînt propriu sau asociate țițeiului, cum și șisturilor combustibile (fără îndoială că și lemnul de foc intră în aceeași categorie). Așa dar, combustibilii clasici sînt produse derivate din transformarea sub acțiunea unor factori determinați, a reziduurilor de origină vegetală și animală, adică a materiei fundamentale a unor foști condensatori energetici vii. Valorificarea termoenergetică a potențialului caloric, din combustibilii clasici, constituie elementul fundamental al tehnicii moderne și constă în exotermicitatea unui simplu proces chimic, acela al oxidației.

Alături de combustibilii clasici, tehnica modernă se axează și pe surse energetice al căror potențial energetic este de natură mecanică. Se pun astfel, în valoare, pe scară din ce în ce mai mare, rezervele de energie hidraulică și pe o linie ascensională, dar de valorificare mai restrînsă, energia eoliană.

Captarea căldurii solare, sursa energetică primară și utilizarea ei ca sursă termoenergetică directă, fără intermediul condensatorilor naturali biochimici sau mecanici, care alcătuiesc forme energetice secundare, se face astăzi, pe scară modestă; metodele nefiind corespunzătoare, ea nu are importanță tehnică. Este de prevăzut că, în viitor, captarea directă a căldurii solare, deci a sursei energetice primare, va ocupa un loc preponderent, și va constitui probabil, cel mai important aspect tehnic de valorificare energetică; în domeniul realizării unor concepții tehnice corespunzătoare, ea va lăsa în umbră toate celelalte surse termoenergetice. Este de menționat că, pentru moment s-a ajuns la construirea unor fotopile electrice, cu randament de 10-11% de transformare a energiei solare în energie electrică [1].

Rezerva energetică primară. Energia solară este inepuizabilă. Fiecare metru patrat de suprafață a soarelui emite continuu 62 000 kW [2] din care 1/2 din a miliarda parte revine pămîntului [3]. Cota parte radiată pe pămînt corespunde la $1{,}694.10^{14}$ kW adică $1{,}484.10^{18}$ kWh/an [4], ceea ce reprezintă circa 1,35 kW/m^2 de suprafață exterioară a atmosferei. Considerînd populația globului nostru egală cu circa $2{,}32.10^9$, energia radiată de soare revine la circa 75 000 kW de cap de locuitor. Din aceasta, numai 750 kW de cap de locuitor se află la dispoziția oamenilor; restul se pierde în atmosferă, prin reflexie și absorbție.

Din totalul energiei solare, radiate pe pămînt energia convertită în mișcarea aerului — energia cinetică a oceanului de aer — poate fi estimată la $2{,}5.10^{14}$ kWh [5].

Fără îndoială că, cu rația ascendentă a creșterii de consum va trebui să se țină seama și de factorul de permanență al rezervelor. Sub acest raport, captarea directă și utilizarea ca atare a căldurii solare constituie valorificarea unei surse inepuizabile. Alături de captarea directă, tot surse energetice inepuizabile trebuie considerate, din cele astăzi utilizabile, sursele hidroenergetice și energia eoliană. Caustobiolitele, sînt surse limitate, epuizabile, aceasta cu atît mai mult cu cît prezintă, în unele cazuri, condiții de exploatare din ce în ce mai grele.

Necesitățile noastre energetice, recuperabile pe cale tehnică, sînt satisfăcute așa dar prin energia solară, dar produsă pe cale indirectă și anume din aceea acumulată sub formă de căldură în cărbuni, țiței și gaze naturale (precum și lemn), sub formă mecanică în hidroenergie și energie eoliană, sau altele (maree etc) deocamdată nerecuperate.

Rezerve energetice secundare. Consumul mondial total actual, de energie este de ordinul a $2{,}5.10^{16}$ kcal (din care 37% revine S.U.A. [6].

De la începutul erei noastre și pînă la 1850, omenirea a consumat $1{,}5$—$2{,}27.10^{18}$ kcal, iar

* Comunicare prezentată în Sesiunea Științifică a Academiei R.P.R. în iulie 1956, în ședințele Institutului de Energetică.

între 1850 şi 1950, 10^{18} kcal. Consumul actual de energie electrică a lumii este evaluat la 10^{12} kWh/an [7]. La consumul energetic actual, utilizarea totală a energiei solare de pe o suprafaţă de 16.400 km², ar permite satisfacerea tuturor necesităţilor energetice actuale ale omenirii. Cu o raţie de creştere 7—8% pe an, se poate considera că, în anul 2 000, se va ajunge la un consum de energie electrică de 10^{16} kWh/an.

Energia totală a rezervelor de cărbune [6] recuperabil este evaluată la circa 5.10^{18} kcal, iar aceea a ţiţeiului la 10^{18} kcal.

Ca potenţial electro-energetic, rezervele de cărbuni reprezintă un total de 2.10^{16} kWh din care numai o parte poate fi considerat ca recuperabil; cele de ţiţei şi gaze naturale rerezintă circa 10^{14} kWh [7].

În evaluarea rezervelor de combustibili clasici şi în raportul procentual al rezervelor energetice clasice totale, evident nu poate fi dată o cifră fixă, deşi ele au un caracter permanent, deoarece pe măsura descoperirii unor noi zăcăminte de cuastobiolite, acest raport îşi va schimba aspectul; el reprezintă o valoare legată de data enunţării. Astfel, pentru două perioade, 1938 şi 1952, evaluarea raportului procentual al rezervelor este oglindită în tabela 1.

Tabela 1

Raportul procentual al rezervelor energetice mondiale pe anii *1938* şi *1952*, exprimat în combustibil convenţional, *7500* kcal [*8*]

Sursa de energie	Anul 1938 %	Anul 1952 %
Cărbuni	65,9	49,1
Ţiţei	21,2	28,2
Gaze naturale	5,9	13,0
Energie hidraulică	7,0	9,7

Estimînd în kWh şi considerînd echivalenţi energetici :

pentru 1 kg huilă	8,0 kWh
pentru 1 kg cărbune brun	2,5 kWh
pentru 1 kg ţiţei	12,0 kWh
pentru 1 *N* m³ gaz natural	10,6 kWh

Tabela 2

Rezerve energetice mondiale în Mrd MegaWh

Regiunea geografică	Combustibil solid	Ţiţei	Gaze de zăcământ propriu	Energie hidraulică pro-an
America de Nord	12406	50,0	66	0,4
U.R.S.S.	10488	16,3	10,3	0,5
America Centrală şi de Sud	166	21,0	0,6	0,4
Europa fără U.R.S.S.	5107	2,1	3,5	0,6
Asia fără U.R.S.S.	3191	132	0,8	1,2
Africa	614	0,2	—	1,5
Australia	2180	0,2	—	0,005
Total...	34152	222	81	4,7

Comisia Naţiunilor Unite, departamentul pentru probleme economice şi sociale, ajunge la următoarele cifre, cu repartiţia geografică, arătată în tabela 2, [9].

a) *Cărbunii.* Rezervele mondiale de cărbuni estimate în 1913 — la Congresul Geologic de la Toronto — la 7 397 miliarde tone, au fost reevaluate în 1937 — la Congresul de la Moscova — la 8 200 miliarde tone.

Raportul procentual de repartiţie geografică este consemnat în tabela 3.

Tabela 3

Raportul procentual de repartiţie geografică a rezervelor de cărbuni naturali

Ţara	Huile şi antraciţi %	Cărbune brun %
S.U.A.	36,0	51,0
U.R.S.S.	33,2	22,4
China	8,3	—
R.F. Germană	6,0	11,9
Marea Britanie	4,7	—
Polonia	3,7	—
Australia	—	5,7
Alte ţări	8,1	9,0

Dacă considerăm însă recuperabilitatea posibilă, evaluarea rezervelor de cărbuni utilizabile devine mult mai mică şi anume [10] circa 1 907 miliarde tone, cu o repartiţie geografică cu totul neuniformă, cum se vede în tabela 4.

Tabela 4

Rezerve de cărbuni recuperabili, în Mrd tone

America de Nord	699,0
China	444,5
U.R.S.S.	425,6
Uniunea Montană (Uniunea europeană oţel-cărbune)	84,0
Europa de Est	82,9
Celelalte Americi	53,9
Anglia	48,7
Restul Asiei	32,0
Africa	21,1
Australia	15,1
	Total 1906,8

b) *Ţiţei.* Rezervele mondiale de ţiţei, evaluate în 1955 la 21,5 miliarde tone, prezintă repartiţia procentuală din tabela 5.

c) *Gaze naturale.* Repartiţia geografică a rezervelor de gaze naturale combustibile cunoscute este dată în tabela 6.

d) *Energie hidraulică.* Repartiţia rezervelor de energie hidraulică, pe state, este dată în tabela 7.

Dar, din rezervele energetice tehnic utilizabile, necesităţile energetice, după cum se vede în tabelele 2 şi 8 se sprijină, ponderal, pe zăcămintele de cărbuni naturali.

Tabela 5

Repartiţia procentuală a rezervelor de ţiţei, *1955*

Regiunea		%
1. Orientul apropiat		61,56
Arabia Saudită	22,53	
Kuvait	19,50	
Iran	9,76	
Irak	8,83	
Qatar	0,93	
Altele	0,46	
2. Cele două Americi		29,68
S.U.A.	18,31	
Canada	1,72	
Mexico	1,11	
Venezuela	7,43	
Altele	1,11	
3. U.R.S.S. şi Europa de Est		6,59
U.R.S.S.	6,04	
R.P.R.	0,25	
Altele	0,30	
4. Orientul îndepărtat şi Africa		1,72
Indonezia Nouă, Guineea, Borneo-Britanic	1,53	
Altele	0,19	
5. Europa de Vest		0,45
Germania	0,26	
Altele	0,19	
Total		100,00

Tabela 6

Repartiţia procentuală a rezervelor de gaze naturale

Ţara	Rezerve %
S.U.A.	78,00
U.R.S.S.	12,50
Canada	3,30
R.P.R.	3,20
Japonia	1,03
Italia	0,92
Alte ţări	1,05
Total	100,00

Tabela 7

Repartiţia procentuală a rezervelor de energie hidraulică

Ţara	Rezerve %
Congo Belgian	16,3
China	14,5
U.R.S.S.	9,8
Africa Ecuat. Franceză	6,6
S.U.A.	4,7
Canada	4,6
India	4,2
Guiana Britanică	2,4
Norvegia	2,2
Japonia	2,2
Turcia	1,9
Suedia	1,7
Nigeria	1,5
Jugoslavia	1,4
Franţa	1,3
Italia	1,1
Mexic	1,1
Alte ţări	22,5

Evoluţia necesarului energetic mondial

Urmărind evoluţia consumului de energie, pe resursele clasice, în ultimul secol găsim cifrele din tabela 8 [7].

Tabela 8

Evoluţia consumului energetic în ultimul secol exprimat în combustibil convenţional şi calculat în milioane tone [8]

Anul	Huile şi antraciţi	Cărbune brun	Ţiţei		Gaze naturale	Energie hidraulică	Total
1860	130	4	0		5	0	139
1913	1220	51	77		21	35	1404
1929	1326	88	296		70	103	1883
1937	1297	99	407		97	123	2023
1947	1370	110	603		215	172	2470
1950	1452	148	758	valori	296	199	2853
1951	1519	168	857	absolute	353	219	3110
1952	1484	183	897	621 t	380	234	3170
1953	1489	187	998	655 t	401	245	3320

Considerîndu-se transformarea ca fiind integrală, fie în căldură, fie în energie electromecanică, curba echivalenţei [11] capătă fie aspectul din graficul 1, în care se exprimă

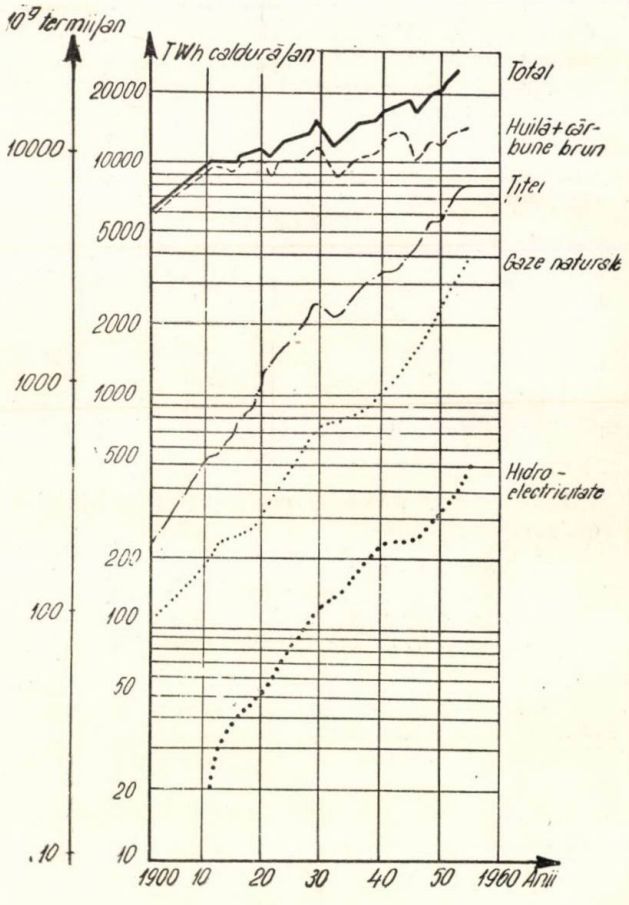


Fig. 1

curba de *echivalenţă calorică integrală**) a consumului mondial de energie pe tipuri de surse termo-energetice, fie aceea din graficul

*) Termia = calorie — tonă

2 în care exprimarea se face pe *echivalență integrală electromecanică* **).

Ritmului ascensional, continuu, a consumului total mondial energetic îi corespunde o pro-

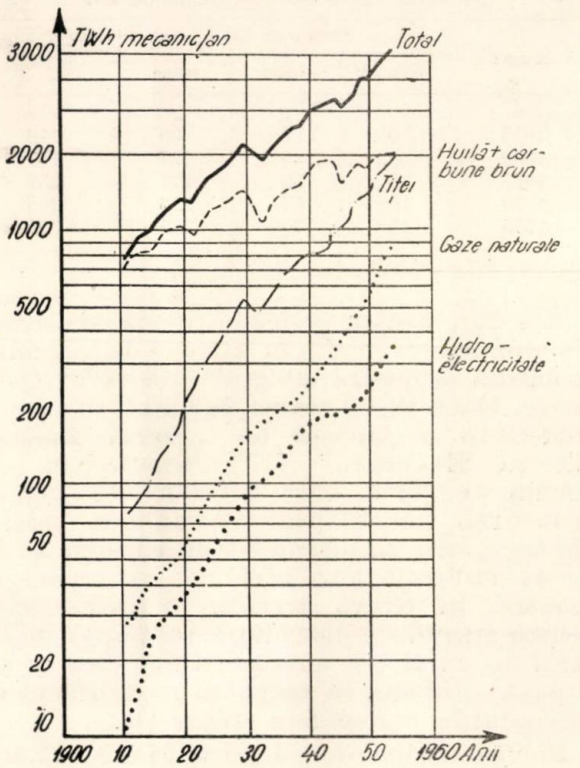


Fig. 2

nunțată creștere a consumului de surse de calitate energetică superioară; totuși ritmul de consum al combustibilului solid nu scade, cu toate că este de considerat că, prin perfecționarea mijloacelor tehnice, atît randamentul de transformare, cît și acela de utilizare se află, de asemenea, în ritm continuu ascendent și anume dublate în ultimii 30 ani. În U.R.S.S. de pildă, consumul mediu de combustibil pe kWh a scăzut de la 0,820 kg, în 1928, la 0,498 kg în 1954 [10]. Rezultă că, cantitatea de energie transformată folosită este cu mult mai mare decît aceea care reiese din tabele sintetice curente.

Prezumarea necesităților energetice mondiale viitoare. Urmărind variația consumului de energie, pe linia sa ascensională, mai ales pentru perioada de tehnicitate superioară — perioada de după primul război mondial — caracterizată atît prin creșterea masivă a valorilor absolute de consum de combustibili, cît și a randamentului de utilizare, se pot face cu oarecare prudență, prezumții pentru viitor, astfel încît să se deducă necesitățile energetice viitoare, de pildă pentru un secol, chiar dacă cifrele vor îmbrăca un pronunțat caracter de aproximație, mai ales pentru epocile mai îndepărtate, reprezentate de la a III-a, decadă, în continuare.

Astfel, profesorul P. Putnam [9], [12] președintele comisiei de energie atomică a S.U.A., urmărind curba de creștere a populației, de la începutul erei creștine pînă astăzi cum și dezvoltarea necesităților energetice pînă în anul 2050 și, considerînd rezervele de combustibili clasici recuperabile egale cu 38 Q (1 Q = 1.10^{18} BTU; 1 BTU = 0,252 kcal), consideră următoarele, valori:

cărbuni	32 Q
țiței și gaze	5 Q
șisturi bituminoase	1 Q

și stabilește necesitățile, pentru anul 2050, egale cu 72 Q.

Pentru acoperirea lor, P. Putnam evaluează posibilitățile date de diverse surse energetice și ajunge la concluzia că, energia nucleară, la prețuri acceptabile, va satisface pînă într-un secol, numai 35 Q și aceasta timp de mai multe secole, deci va rămîne o deficiență energetică permanentă. Pentru acoperirea restului de 37 Q, întrucît rezervele clasice energetice nu vor putea satisface decît 5—10 Q, urmează să se găsească și alte reacții nucleare, înafară de fisiunea toriului și uraniului, cum și mijloace de captare directă a căldurii solare.

Unii cercetători consideră că pentru ritmul de creștere de consum de energie electrică mondială, urmează să se considere o rație de 7-8% [6] pe an, iar pentru consumul energetic total, o rație de 2,5—3% pe an.

Consumul de energie electrică a crescut în S.U.A. de patru ori din 1934 pînă în 1955. Putnam, luînd în considerare capacitatea instalată de producere a energiei hidroelectrice care, pentru anul 1950 a fost de 75 Mio kW, estimează că ea va ajunge, în anul 2000, la 375 Mio kW. Această estimare este oarecum confirmată de concernul „General Electric" [13] după care, cifra de 375 Mio kW va fi atinsă, în S.U.A. încă în anul 1975, iar în 1980 va ajunge la uriașa cifră de 514 Mio kW. Concomitent este de luat în considerare și faptul că, după cum arată „South Eastern Electric Company" [13] o uzină termoelectrică, pe bază de cărbune, va da o producție specifică dublă în comparație cu uzina anului 1925.

Situația apare similară și în alte țări. În Germania, după datele lui „Energieversorgung" [14], consumul actual de energie electrică, 1954, de 65 Mrd kWh/an, urmează, conform prevederilor statistice, să ajungă în 1975 la 260 Mrd kWh/an, adică de patru ori mai mare față de 1954, în 20 de ani.

În U.R.S.S. între 1929 și 1953, consumul de de energie a evoluat după o puternică linie ascensională, după cum se vede în tabela 9, ajungînd la de șapte ori între 1929 și 1953.

**) 1 TWh = 1 Mrd kWh = 860.10^9 kcal

Tabela 9

Creşterea consumului de energie în U.R.S.S., în milioane tone combustibil convenţional [10]

Anul	Combustibil solid		Combustibil lichid		Gaze naturale		Energie hidraulică		Total
	t	%	t	%	t	%	t	%	
1929	39	73,5	14	26,0	—	—	—	0,5	53
1937	116	74,0	35	22,0	3	2	3	2,0	157
1953	278	73,3	75	19,8	8	2,1	18	4,7	379

Evoluţia cerinţelor mondiale de energie, de la începutul acestui secol, pînă la 1960, sînt reprezentate [11] în graficul 3, care reprezintă atît expresia echivalenţei calorice cît şi aceea a echivalenţei electromecanice a consumului energetic, între anii 1900 şi 1960.

Analizînd linia ascensională a consumului de surse energetice clasice, constatăm că,

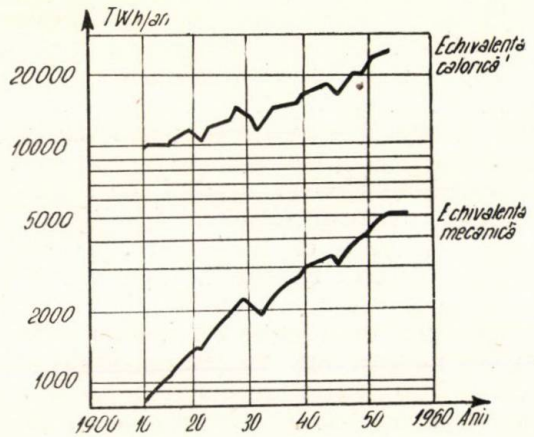


Fig. 3

pentru satisfacerea cerinţelor energetice viitoare, numai creşterea producţiei de combustibili clasici nu poate acoperi necesarul. Apariţia sursei atomo-electrice, în tehnicitatea puternic evoluată a societăţii noastre, se face la momentul potrivit.

Contribuţia actuală a energiei atomice la producerea de energie electrică, forma actuală cea mai indicată de transformare, fiind în faza incipientă, este foarte redusă. Se organizează şi se proiectează construirea de centrale atomo-electrice, care pentru un număr destul de mare de ani vor avea caracterul unor instalaţii experimentale, dar a căror contribuţie, la producţia totală de energie electrică, va fi mereu în ascensiune.

Astfel, „General Electric" afirmă că din cele 514 milioane kW ce vor fi instalaţi în S.U.A., în 1980, numai 120 milioane kW vor putea fi acoperite, eventual, de centrale atomo-electrice; 350 milioane kW urmează a fi acoperite prin combustibili clasici [13]. Ca ritm prezumat de dezvoltare a contribuţiei surselor atomo-energetice, în raport cu sursele energetice clasice, în centralele electrice, ar fi de considerat cele din tabela 10.

Tabela 10

Dinamica prezumată pentru centralele electrice din S.U.A. pe surse energetice [10] milioane kW

Anul	Sursa energetică			Total
	nucleară	hidro	termo	
1955	0	26	90	116
1960	0,9	40	127	167
1965	5	50	177	232
1970	10	60	226	296
1975	40	70	285	395

Aşa dar, pentru perioade previzibile, energia atomică nu se află în situaţia de a rezolva problema acoperirii integrale a surselor energetice. Dacă ţinem seama de datele expuse la conferinţa organizată de „South Eastern Electric Exchange" [13] desprindem că, Anglia de pildă, care actualmente pentru acoperirea necesităţilor centralelor termoelectrice, are un disponibil de consum anual de 40 milioane t/an cărbune, va trebui să acopere, în cîteva decenii, în acelaşi scop, pentru ritmul de dezvoltare prezumat, necesarul de circa 100 milioane t/an, ceea ce va fi puţin probabil că va putea fi satisfăcut de exploatările carbonifere englezeşti.

Prevederi similare pentru viitorii 10-15 ani, se fac şi pentru Belgia şi Cehoslovacia.

Mai mult, dacă ţinem seama de valoarea cărbunilor ca materie primă şi utilizarea, din ce în ce mai accentuată a cocsului pentru necesităţile metalurgice, cum şi cerinţelor de derivate chimice, produse din procesele de pirogenare a huilelor, rezultă o canalizare accentuată de cărbuni pentru procese chimico-tehnologice şi o sustragere crescîndă a lor din sectorul termo-energetic. Într-o conferinţă recentă [15] ţinută la York, directorul lui „Naţional Coal Board's Central Research Establishment" a declarat că în circa 30 ani, centrul de greutate, în utilizarea cărbunelui în Marea Britanie, se va deplasa din aceea de sursă termo-energetică industrială în aceea de materie primă în industria chimică. Mai mult, declaraţiile recente la „Coal Industry Society" [16] ale directorului ştiinţific de la Ministerul Combustibilului, atrag atenţia că chiar atunci cînd producţia de energie atomică va atinge punctul cuminant, Marea Britanie va avea totuşi nevoie de mai mult cărbune decît îi pot pune la dispoziţie exploatările sale carbonifere. Mai este de luat în considerare şi faptul că energia atomică nu poate substitui toate formele de energie cerute de viitor, de exemplu cerinţele de gaze combustibile pentru anumite industrii, şi chiar pentru încălzitul casnic, şi în general, acolo unde electricitatea nu este forma cea mai indicată,

şi recomandă să se intensifice eforturile de cercetare ştiinţifică în domeniul cărbunelui.

Probleme similare au fost puse şi de „Zentral Forschungstelle, Essen" [16] care în urma concluziilor desprinse, îşi propune să dezvolte cît mai mult cercetările ştiinţifice în cărbuni şi erijează, în acest scop, în Ruhr, un mare institut de cercetări carbonifere.

Creşterea consumului de energie electrică în Germania de vest, de pildă, acoperită actualmente de circa 20 % din producţia de huilă, va cere, în 1975, 70% din producţia acestui combustibil [14], adică 85-95 milioane tone. Aceasta ar impune exploatarea la cel puţin 750 m adîncime — faţă de 320 m în Anglia şi 130 m în S.U.A. — aşa dar condiţii de exploatare foarte grele. În consecinţă este chiar de dorit o descărcare, din ce în ce mai accentuată, a sarcinilor energetice ce revin combustibililor clasici, prin utilizarea energiei nucleare pentru necesităţi termo-energetice atît pentru că producţia de cărbuni nu va putea acoperi necesarul, cît şi pentru a nu prejudicia necesităţile chimico-tehnologice.

Uniunea Europeană pentru cărbune-oţel [10] prezumează, pentru statele alcătuitoare, un spor de consum de cărbune, în următorii 10 ani, de circa 35-45% faţă de cel actual. Sporul de energie electrică, va evolua :

pentru industrie, de la 65 Mrd kWh la 121-136 Mrd kWh/an,

pentru consum casnic şi altele de la 30 Mrd kWh la 52 Mrd kWh/an,

astfel încît, în total, pentru acoperire se impune o creştere a producţiei :

de huilă de la 124 la 180 milioane t/an,

de cărbune brun de la 93 la 135 milioane t/an,

de combustibili lichizi de la 10 la 15 milioane t/an,

de energie hidraulică de la 11,5 la 17 Mrd kWh.

La concluzii similare ajung şi specialiştii din industria petroliferă.

În unul din rapoartele prezentate la cel de al 4-lea Congres mondial al petrolului care a avut loc la Roma între 6—16 iunie 1955, reprezentantul lui „Massachussets Institute of Tehnology" [16] a arătat că nu poate fi vorba de o substituire competiţională a ţiţeiului prin energie atomică şi că în viitorul îndepărtat se va continua a se face apel la sursele energetice reprezentate de combustibilii clasici. La conferinţa ţinută la „National Industrial Conference Board" [17] s-a arătat chiar că, dimpotrivă se întrevede utilizarea izotopilor pentru studiul uleiurilor minerale.

Sînt unele ţări în care energia hidraulică alcătuieşte sursa energetică principală. Se presupune că, aceste ţări, de exemplu Spania, Finlanda, Suedia, Elveţia etc, pentru a-şi acoperi necesităţile de consum în ritmul previzibil, vor echipa totalul potenţialului lor hidro-energetic în circa 20 ani.

Prin urmare, sporul continuu al consumului de energie electrică implicînd un spor continuu al necesarului de surse energetice, acoperirea urmează a se face cu un spor mărit, succesiv, de energie nucleară. Valoarea coeficientului de creştere al aportului de energie nucleară, pînă la atingerea unei maturităţi tehnice a centralelor atomo-electrice corespunzătoare unei încadrări economice corespunzătoare, va avea aspecte deosebite de la stat la stat, de la regiune la regiune. Astfel, ţările sau regiunile deficitare în surse energetice clasice vor îmbrăţişa mai curînd centrala atomo-electrică industrială De asemenea, acolo unde ritmul de dezvoltare al sporului de consum energetic nu va putea fi acoperit din surse energetice clasice, şi mai ales de cărbunii naturali, care au şi vor avea ponderea specifică maximă în producţia de electricitate, centrala atomo-electrică devine o necesitate de urgenţă mai mare. Pe asemenea considerente în U.R.S.S., conform directivelor congresului al XX-lea al P.C.U.S., centralele nucleare vor fi construite în primul rînd în regiunile care nu au o bază de combustibili proprie.

Considerînd că, pentru energia nucleară, baza de materii prime este asigurată, se poate deduce, în consecinţă că, pentru viitorii 10-15 ani [18], ponderea producţiei de energie electrică pe bază de centrale atomo-electrice, va creşte, ajungînd în multe ţări, valorile pe care le are astăzi ponderea energiei hidraulice.

Stadiul actual al lucrărilor asupra extragerii energiei nucleare, centralele experimentale şi cele industriale în curs de instalare şi ritmul de creştere al consumului de energie calorică ca atare, sau transformată în energie mecanică (şi electromecanică), indrituiesc considerarea energiei atomice, pentru multă vreme, ca sursă ce urmează să intre alături de celelalte surse de energie. După părerea experţilor, peste un secol, ea va fi tot alături şi nu substituient integral.

Rezervele evaluate de energia nucleară sînt de 25 ori mai mari decît acelea de combustibili clasici [16]. Profesorul Putnam exprimă pentru rezervele de uraniu şi toriu — în raport cu combustibilii clasici — raportul 275 Q : 27Q; evaluează rezervele de uraniu la 25 milioane tone, cele de toriu la 1 milion tone.

Aşa dar, nu lipsa rezervelor de materiale producătoare de energie nucleară ci, de o parte gradul de maturitate tehnică a recuperării materiilor prime pentru producerea ei, de altă parte, preţul energiei electrice produsă din această sursă nouă în raport cu preţul celei produse de sursele energetice clasice şi costul investiţiilor, de asemenea, situaţia rezervelor de energie clasică a statelor, luate individual, vor determina ritmul de dezvoltare a instalaţiilor de producere de energie nucleară. Deci, ritmul va fi neuniform, în

diversele regiuni ale globului şi legat, în mare măsură, de consideraţii locale.

Pentru ţări lipsite de resurse energetice proprii, importatoare de combustibili clasici, aspectul va fi dictat de considerentele specifice acestei situaţii. Astfel, în Danemarca [19], al cărui consum actual de energie electrică de 3 miliarde kWh/an, este prezumat, pentru 1957-58, la 4 miliarde kWh/an, se consideră că preţul de revenire al kWh-atomice va fi mai scump decît acela al kWh-termice, iar cheltuielile de investiţie ar fi mai mari de circa trei ori, decît ale unei centrale cu abur. Comisia Tehnică Suedeză [19] estimează că energia atomo-electrică va costa tot atît de scump, ca şi aceea din centralele termo-electrice, totuşi mai mare decît a celei hidro-electrice, şi consideră că energiei atomice îi va reveni, în Suedia, un rol important deabea peste 20 de ani.

Este interesant că raportul anual al lui „Atomic Energy Authority" [15] prezumează totuşi costul unităţii atomo-energetice la 2/3 din acela al unităţii termo-energetice.

Trebuie avut însă în vedere, că este prematur să se stabilească cînd va ajunge kWh-atomică să egaleze kWh -termică şi în orice caz, aceasta se va întîmpla mult mai tîrziu pentru kWh-hidraulică în ţările cu potenţial hidro-energetic mare.

Din rapoartele prezentate la „Conferinţa internaţională pentru utilizarea energiei atomice în scopuri paşnice" reiese că, există încă mare incertitudine asupra ritmului de integrare a energiei nucleare în bilanţul energetic industrial şi mai ales în ceea ce priveşte competiţia cu cea termică. Deocamdată, din aceleaşi rapoarte reiese că preţul este mult mai ridicat şi investiţiile foarte mari cum se vede în tabela 11, [20].

Fără îndoială că, în gîndirea modernă, combustibilii clasici trebuie consideraţi în special ca materie primă, şi utilizarea lor, în scopuri termo-energetice, constituie o degradare chimică neraţională a materialului, mai ales la randamentele reduse ale utilizării termice a potenţei lor calorice. Desigur că, dacă se va găsi o cale de transformare directă a energiei termice în electricitate, de pildă printr-o pilă de oxidare, degradarea chimică a combustibililor clasici, în scopuri energetice va căpăta alt aspect.

Ultimele cercetări din U.R.S.S., S.U.A. şi Marea Britanie, pentru a pune la punct centralele electrice termo-chimice, susceptibile de a produce energie electrică din cărbuni, pe scară industrială, fără intermediul cazanelor turbinelor şi alternatorilor, sînt deosebit de promiţătoare. Randamentul operaţiei care, în cele mai bune centrale termo-electrice nu depăşeşte 35 % — raportul dintre cantitatea de energie electrică disponibilă faţă de cantitatea de căldură dezvoltată de cărbune — se aşteaptă să ajungă pînă la 80 % [21].

O asemenea centrală termo-chimică împreună cu petrochimia, cu chimizarea cărbunilor şi a gazelor naturale, constituie calea adevăratei valorificări optimale şi deci raţionale a combustibililor clasici.

Valorificarea chimică a huilelor, de pildă, duce la următoarele valori, faţă de huila = 1 [22].

huila = 1	.fenol = 85
cocs = 1,5	.răşini sintetice = 90
smoală = 2	.anhidridă ftalică = 100
uleiuri de gudron = 10 . . .	.lacuri = 125
benzen = 15	.coloranţi = 375
naftalină = 20	.produse farmaceutice = 750
alcool = 50	.fibre sintetice = 1500

Aşadar, trecînd în revistă părerile autorizate exprimate asupra poziţiei combustibililor clasici faţă de energia atomică, desprindem următoarele:

1. Necesităţile energetice, deci consumul de energie, creşte într-un ritm atît de puternic, încît în curînd nu va mai putea fi acoperit prin sursele energetice clasice.

2. Sursa atomo-energetică, recent apărută, va contribui din ce în ce mai mult la bilanţul energetic industrial. Această apariţie va da impuls creşterii consumului de energie, iar creşterea consumului energetic va sprijini dezvoltarea tehnicii de producţie a energiei din această sursă.

3. Cîteva decenii se vor dezvolta, în paralel, centralele atomo-electrice alături de acelea hidro-şi termo-electrice.

4. Alte cîteva decenii, admiţînd atingerea unei maturităţi tehnice corespunzătoare a centralelor atomo-electrice, ele vor depăşi, procentual, ritmul de dezvoltare al celor termo-electrice; deşi randamentul de transformare şi utilizare va creşte atît la cărbune, cît şi la ceilalţi combustibili clasici, este de presupus

Costul construcţiei unor centrale nucleare şi preţuri de revenire a energiei produse *Tabela 11*

Ţara	Ref[1])	Tipul reactorului	Puterea electr. MW	Costul unitar de constr. pe kW $	Sarcini de capital %	Amortizări %	Preţul de revenire kWh mil.	Cheltuieli de exploatare mil.	Costul combustibil. mil.	Total mil.	Deduc. posibilă kWh pt. vînz. produse fisionabile mil.	% din costul combustibilului în preţ de revenire %	Raportul între o centrală nucleară şi una termică: Cost unitar de construc.[4])	Raportul între o centrală nucleară şi una termică: Preţ de revenire
Marea Britanie	P/390	Răcire CO_2	150	350[2])	6,6	80	3,7	0,7	3,95	8,35	2—4	47,0	2,0	1,2
		Moderator Grafit		450[3])		80	4,25	0,7	3,95	8,90		44,5	2,5	1,3
Canada	P/11	Răcire D_2O Moderator D_2O	200	200—500	10,5	80	3—7,5	0,5—14	0,5—1,5	4—10,4	—	12,5—14,5	1,3—3,3[5])	1,4
Statele Unite	P/493	Răcire-sodiu	75	300	15,0	80	6,5	2,0	2—3,2	10,5—11,7	—	19—27	1,5[6])	1,5—1,75
			100	265[7])		80	5,5	1,5	1,5—2,5	8,5—9,5	—	17,5—26	1,3	1,2—1,4
		Moderator Grafit	125	200[7])		80	4,0	1,0	1—2	6—7		16,7—29	1,0	0,9—1,0
Statele Unite	P/494	Răcire-sodiu Moderator Grafit Comb. metal-lichid (sol. uraniu în bismut)	210	238	16,0	80	5,7	0,7	1,4	7,8	—	18	1,5[8])	1,2
Statele Unite	P/501	(Fast-breeder) caz I	20	300	10	80	4,28	1,0	4,53	9,81	1,04	46	1,9	1,0—1,2[10])
		caz II[9])					4,28	1,0	4,89	10,17	2,08	47		
Statele Unite	P/495	(Boiling water) răcire şi moderator :												
		D_2O	248,0	250		80	5,0	0,9	1,8	7,7	—	23,5	1,8	1,2
		D_2O	62,0	450		80	8,8	2,3	2,8—3,4	13,9—14,6	—	20—23	2,3	2,0—2,1
		D_2O	62,0	450	12	80	8,6—8,7	2,3	3,5—4,3	14,4—15,3	—	24—28	2,3	2,1—2,2
		H_2O	62,5	400		80	9,9—11,0	2,3	3,2—4,4	14,4—17,7	—	21—25	2,0	2,2—2,5
		H_2O	61,0	425		80	8,8—9,5	2,3	3,6—5	14,7—16,8	—	25—30	2,2	2,1—2,4
Statele Unite	P/492	Răcire : H_2O Moderator Grafit	223,0	290	—	—	—	—	—	7,0	—	—	2,1	< 1,1
Statele Unite	P/497	(Boiling water)	4,5	890	15	80	19,1	8,5	5,1—6,6	32,7—34,2	—	15,6—19,3	4	2,8—3,0[11])
			9,0	533		80	11,4	4,2	4,2—6,8	20,4—21,8	—	21—31	2,5	1,8—2,0[11])

1) Simbolurile rapoartelor prezentate la Conferinţa Internaţională asupra utilizării energiei atomice în scopuri paşnice. 2) Fără costul încărcăturii iniţiale de uraniu. 3) Cu costul încărcăturii iniţiale de uraniu. 4) Costul unitar al construcţiei unei centrale termice corespunzător a fost socotit pentru 175 $/kW. 5) Costul unitar al construcţiei unei centrale termice corespunzător a fost socotit pentru 120—180 $/kW. 6) Costul unitar al construcţiei unei centrale termice corespunzător a fost socotit pentru 200 $/kW. 7) Utilizarea toriului drept combustibil. 8) Costul unitar al construcţiei unei centrale termice corespunzător a fost socotit pentru 140 $/kW. 9) Cazul I corespunzător plutoniului la 15 $/g. Cazul II, preţul plutoniului corespunzător la 30 $/g. 10) Preţul de revenire mijlociu pentru o centrală termică corespunzător a fost socotit pentru 10 mil $/kW. 11) Costul unitar al construcţiei unei centrale termice corespunzător a fost socotit pentru 210—230 $/kW şi preţul de revenire mijlociu pentru 10—12 mil $/kW.

că şi valoarea absolută a producţiei va fi totuşi în creştere.

5. Baza de materii prime a sectorului chimic tehnologic, care se alimentează prin combustibilii clasici, în nici un caz nu va fi afectată prin substituţie de apariţia energiei atomice.

* * *

Dezvoltarea industrială a ţării noastre derivă, în primul rînd, din dezvoltarea unei puternice industrii grele şi aceasta îşi găseşte izvorul energetic în combustibilii clasici şi mai ales în cărbunii naturali. Electrificarea ţării, transportul feroviar etc, pentru multe decenii, se sprijină pe o puternică industrie carboniferă. Concomitent, cărbunii naturali, prin prelucrări adecvate, alcătuiesc o sursă de materii prime pentru sectorul chimico-tehnologic.

Din directivele Congresului al II-lea al P.M.R. privind cel de al doilea plan cincinal de dezvoltare a economiei naţionale, pe anii 1956-1960 şi luînd ca bază realizările primului cincinal, rezultă următoarea dinamică a producţiei de surse energetice.

Tabela 12

Dinamica producţiei de surse energetice pe cincinalul *1955—1960* [18], [23]

	1950	1955	1960
Ţiţei	100	210	270
Gaze naturale	100	188	490
Cărbuni	100	167	310
Lemne de foc	100	91	78
Energie hidraulică	100	180	300
Total consum intern	100	163	241

Dinamica de producţie, în R.P.R., pe primele două cincinale, reduce lemnul de foc şi prezintă sporuri deosebite pentru toate sursele energetice, dar mai ales pentru cărbunii naturali.

Inginerul Saphier I. atribuie următoarele valori estimative evoluţiei probabile a producţiei globale şi a consumului de energie în R.P.R., pentru perioada 1955—1975, tabela 13.

Sîntem în plină dezvoltare a ritmului de producţie a combustibililor clasici.

Estimarea evoluţiei probabile a producţiei de surse energetice clasice, în R.P.R., după acelaşi autor[18] pentru perioada 1955-1975 este dată în tabela 14.

Tabela 13

Estimarea evoluţiei probabile a producţiei globale şi a consumului de energie în R.P.R., pe perioada *1955—1975* [18]

	1950	1955	1960	1965	1970	1975
Valoarea producţiei globale ..	100	220	350—365	545—580	820—900	1185—1350
Necesarul de energie	100	163	241	340	450	590

Tabela 14

Estimarea producţiei probabile a producţiei de surse energetice clasice, după ing. Saphier, pentru perioada *1955—1975*

	1950	1955	1960	1965	1970	1975
Ţiţei	100	210	270	295	310	310
Gaze naturale	100	188	490	735	855	930
Cărbuni	100	159	300	510	650	800
Lemne de foc	100	91	78	70	63	55
Energie hidraulică	100	180	300	865	1130	2520
Total consum intern	100	163	241	310	380	440

Producţia de ţiţei care în 1955, a atins cifra de 10,5 milioane tone, adică 110% faţă de 1950, va ajunge în al doilea plan cincinal [18] la o creştere de numai 28%.

Producţia de gaze naturale va atinge o valoare de 2,6 ori mai mare faţă de 1950. Energia hidraulică va creşte cu 200%.

Producţia de lemne de foc scade.

Producţia de cărbuni care, în primul cincinal a crescut cu 59%, va ajunge, la sfîrşitul celui de al doilea cincinal, la o creştere mai departe de 80-90%, adică la circa 11,6 milioane t/an.

Comparînd aceste ultime două tabele, autorul lor atrage atenţia că începînd cu cel de al treilea cincinal pentru satisfacerea producţiei industriale în ritmul prezumat, va fi necesară intervenţia unei noi surse de energie şi anume, începînd din 1962 apare necesară şi în R.P.R. intervenţia energiei nucleare.

Aşa dar, din analiza ritmului de dezvoltare a vieţii economice în ţara noastră se desprinde că, se păstrează alura ascendentă în producţia surselor energetice clasice, iar energia nucleară urmează să se alăture lor. Deci, şi la noi, energia nucleară nu substituie, cum reiese dealtfel şi din

comunicarea ing. Saphier, ci completează necesităţile ascensionale energetice. Satisfacerea lor se axează în special pe zăcămintele de cărbuni fosili. În consecinţă, *valorificarea termo-energetică optimală a rezervelor cunoscute şi descoperirea altor zăcăminte, rămîne o problemă fundamentală în dezvoltarea viitoare a ţării.*

Rezervele de cărbune din R.P.R. pot satisface orice ritm de producţie previzibil. Nu se poate spune acelaşi lucru despre calitatea lor. Mai este de menţionat şi repartiţia geografică necorespunzătoare, ceea ce lasă regiuni destul de mari din ţară, fără acoperire energetică corespunzătoare, pentru a căror acoperire se impune o ameliorare de calitate care să permită să se suporte frahtul. Dacă se mai adaugă şi faptul că şi pentru acoperirea necesităţilor chimico-tehnologice — cocs, gudroane etc — cărbunii noştri au nevoie de prelucrări speciale, care se abat de la linia clasică, conchidem că, pentru stabilirea căilor de utilizare raţională a cărbunilor noştri, care rămîn principala bază energetică viitoare a ţării, se impun condiţii deosebite de cercetare ştiinţifică şi tehnică. Trebuie să se stabilească, în primul rînd, însuşirile chimico-tehnice şi tehnologice, deci inventarierea ştiinţifică a zăcămintelor, în al doilea rînd, cercetarea şi stabilirea metodelor pentru prelucrarea cea mai indicată, pentru utilizarea cea mai justă. De aceea, ca şi în celelalte ţări, este cazul să se dezvolte şi la noi, mai puternic, cercetarea ştiinţifică a combustibililor clasici, şi mai ales a cărbunilor.

Pe această linie se dezvoltă şi se va dezvolta şi în viitor planul de cercetări al secţiei noastre din Institutul de Energetică al Academiei R.P.R.

Bibliografie

[1] *** :World Symposium on applied Solar Energy. Conference on Solar Energy. Phoenix and Tucson (Arizona) oct-nov. 1955

[2] *Grossman P.* : Die Erschliessung der Energiequellen der Erde. BWK. 1. 1949.519

[3] *Vogel V.* şi *Mueller H. F.* : Die gegenwärtige und zukünftige Ausnützung der Sonnenenergie. B.WK. 6. 1954.

[4] *Süring-Hann* : Lehrbuch der Metrolologie, Leipzig, 1939

[5] *Hütter U.* : Die Entwicklung von Windkraftanlagen zur Stromerzeugung in Deutschland. BWK. 6, 1954

[6] *** : Industrie Chimique Belge, XX. 1955

[7] *Hanle W.* : Die Ausnützung der Atomenergie, Z.V.D.I. 95, 1953, p. 257/63

[8] *** : Consumul de energie în lume. Metano. 9, 1953, pag. 572

[9] *Bauer H.* : Die Stellung der Kohle bei Beginn des neuen Energiezeitalters. Die Kohle und ihre Entwicklung in West-Europa. BW 23/24 1955. (Vezi şi: Raports on the progress of applied chemistry. Society of Chemical Industry, London XXXIX, 1954)

[10] *Bauer H.* : Idem BWE, 3/4, 1956

[11] *Ailleret P.* : Perspectives d'avenir en matière d'énergie Societé des ingénieurs civils de France. 109. I. 1956

[12] *Putnam P. C.* : Energy of the Future 1953 New-York. D. van Norstrand Co. Inc.

[13] *** : Wirtschaftsteil : Brennstoff Chemie, 36.9/10, 1955

[14] *Mandel H.* : Aufbau Wirtschaftlichkeit und Zukunftaussichten der Kernkraftwerke. Atomengergie und Elektrizitätserzeugung. Inst. der Energiewirtschaft. BWK. 8.1956, pag. 129

[15] *** : Chimie et Industrie, 74.6.1955, p.1265

[16] *** : Wirtschaftsteil : Brennstoff-Chemie, 37, 1956

[17] *** : Idem. 36, 7/8, 1955

[18] *Saphier I.* : Unele probleme tehnico-economice ale producerii de energie electrică în centrale nucleare. Situaţia actuală şi perspectivele de viitor în lumina conferinţei de la Geneva, pentru folosirea în scopuri paşnice a energiei nucleare. Comunicarea la Sesiunea Ştiinţifică a I.S.E.P.-ului, februarie, 1956

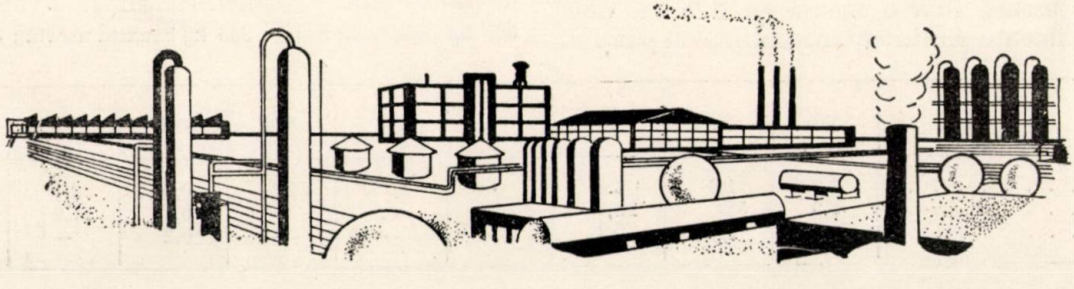
[19] *** : Chimie et Industrie, 74, 2.1955, pag. 320-321

[20] *** : L'énergie nucleaire dans le bilan énergétique européen futur. Bull. de l'Asoc. Suisse des Electriciens A.S.E. 47. 1, 1956, pag. 19—24

[21] *Rivoire J.* : La centrale termo-chimique promet un rendement supérieur. La Nature. Paris, 3253, 1956, pag. 173

[22] *Van Krevelen D. W.* : Steinkohlenveredelung und Verfahrenstechnik, Br. Ch. 37, 1956

[23] *** : Directivele Congresului al II-lea al P.M.R. cu privire la cel de al doilea plan cincinal de dezvoltare a economiei naţionale pe anii 1956-1960



OBȚINEREA CONCOMITENTĂ A ALUMINEI ȘI SO_2 DIN BAUXITĂ ȘI GIPS

INCERCĂRI INDUSTRIALE

Ing. ȘT. LUPAN și *chim. R. BĂDOI*

Cererile crescînde de acid sulfuric și problema valorificării zăcămintelor indigene de gips și bauxită, au determinat reluarea studiului obținerii concomitente a SO_2 și aluminei printr-un procedeu conjugat cu faza intermediară a clincherizării amestecului de gips și bauxită la aluminați de calciu.

Pentru verificarea rezultatelor încurajatoare obținute în pilot [22] și pentru definirea parametrilor tehnici de proiectare, s-au făcut în lunile februarie și martie 1956, experimentări industriale într-un cuptor obișnuit de fabricație, (fig. 1) cu următoarele caracteristici:

Lungime: 60 m; diametrul interior: 2 m; înclinare: 6°; viteză de rotație: 17 rot/h; răcitor de 20 m.

Gipsul a fost în prealabil deshidratat în același cuptor rotativ, la 600...700°C, iar bauxita la circa 250°C după concasare. Cocsul a fost concasat la granulația de 30—60 mm. După ce s-a făcut un amestec de materii prime cu un grad de saturație $K = 1{,}08$, s-a măcinat pe cale uscată într-o moară cu bile cu două compartimente și alimentare continuă în porțiuni de cîte o tonă, cu un debit de circa 10 t/24 ore.

Făina brută rezultată a fost în parte granulată într-un granulator de 4 m lungime, 0,8 m diametru înclinat la 6°, cu ajutorul unei ploi fine de apă pulverizată direct pe material în proporție de 20% pe o porțiune de 1 m lungime, începînd de la gura de alimentare.

Alimentarea cuptorului s-a făcut atît cu praf, cît și cu granule de 1—15 mm diametru, din tr-un siloz de circa 40 m^3, prin intermediul unui dozator cu placă rotativă de 1500 mm diametru, cu două rot/min și cu un debit de 8—10 vagoane în 24 de ore.

Temperatura de clincherizare a fost menținută între 1260... 1320°C măsurată cu un pirometru optic Siemens cu filament incandescent pentru temperaturi cuprinse între 800...1600°C. Temperatura la ieșirea gazelor s-a măsurat cu un pirometru Fe-Fe Constantan montat la partea fixă de sus a cuptorului și a variat între 440...540°C.

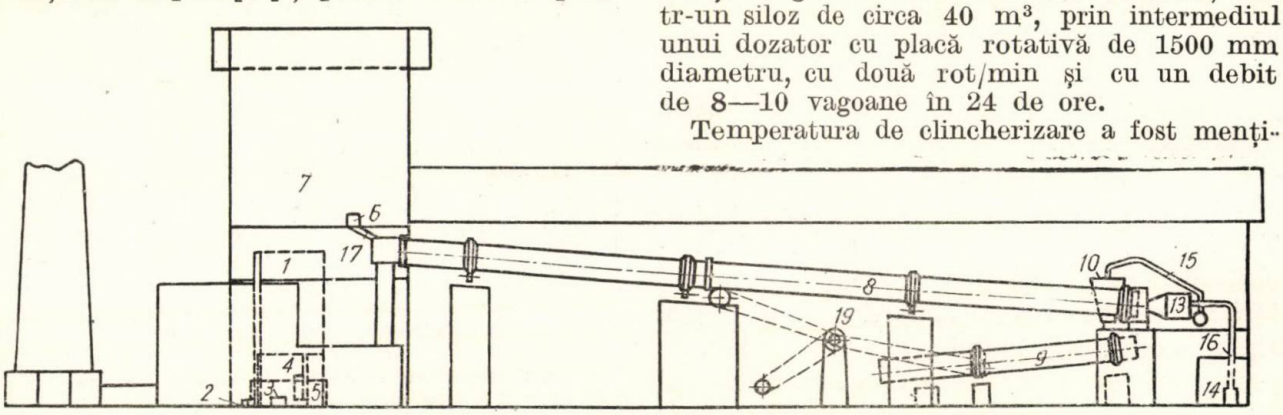


Fig. 1. Instalația industrială de clincherizare

1—rezervor metalic pentru pastă; *2*—electromotor; *3*—compresor pentru aer; *4*—rezervor pentru aer; *5*—pompă centrifugală; *6*—alimentator cu preaplin; *7*—cameră de praf; *8*—cuptor de ardere; *9*—tambur de răcire; *10*—ciclon de praf pentru aerul de combustie; *11*—motor electric; *12*—ventilator pentru aer; *13*—arzător cu gaz metan; *14*—regulator de gaz; *15*—conducta de aer; *16*—conducta de gaz; *17*—conductă pentru pastă; *18*—depozit pentru clincher; *19*—transmisiuni.

Gazele rezultate au avut analiza cuprinsă între 7,5 — 11,8% SO_2, 8—12% CO_2 și 0,6 — 2,5% O_2. Arderea s-a făcut cu gaz metan.

Analiza materiilor prime întrebuințate reiese din tabela 1.

Amestecul a fost astfel dozat ca la o tonă de făină supusă clincherizării să avem:

635 kg gips deshidratat; 335 kg bauxită uscată; 30 kg cocs.

Tabela 1

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	SO_3	H_2O	PC	C fix
Gips	2,0	1,3	1,4	—	40	52,5	0,6	2,1	—
Bauxită	3,0	58	23,7	3,00	0,5	—	0,4	11,2	—
Cocs	2,7	2,8	2,4	—	—	—	0,2	—	90

ceea ce ne dă un conținut calculat al amestecului de :

Tabela 2

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	SO_3	C fix
635 kg gips	12,70	8,25	8,89	—	254,00	333,4	—
335 kg bauxită . . .	13,06	194,30	79,40	10,1	1,67	—	—
30 kg cocs.	0,81	0,84	0,72	—	—	—	27,00
	26,57	203,39	89,01	10,1	255,67	333,4	27,00

Clincherul calculat din datele de mai sus în ipoteza disocierii totale a sulfatului de calciu conține :

	kg	%
SiO_2	26,57	4,65
Al_2O_3	203,39	34,80
Fe_2O_3.	89,01	15,30
TiO_2	10,10	1,75
CaO	255,67	43,50
	584,74	100,00

corespunzător unui grad de saturație :

$$K = \frac{43,50}{1,86\times4,65+0,55\times34,80+0,7\times15,30+0,7\times1,75} = 1,08$$

Pentru a se verifica comportarea amestecului brut și variația compoziției gazelor, atît în atmosferă reducătoare, cît și în atmosferă oxidantă, s-au modificat condițiile de ardere, constantîndu-se că în atmosferă reducătoare (lipsă de oxigen și prezent CO) se formează în gaze oxisulfura de carbon, iar în clincher sulfura de calciu cu tendință de formare de inele ; în atmosferă oxidantă cu peste 1,5% oxigen în gaze se formează în clincher sulfați bazici de calciu ($CaSO_4$, CaO) cu punct de topire inferior temperaturii de clincherizare (apariția de bulgări mari în cuptor), confirmîndu-se atît prevederile literaturii de specialitate [1] cît și datele experimentale din pilot.

Clincherul obținut a fost de culoare brună (de la brun de ciocolată pînă la negru) în spărtură arătînd uniformitatea de culoare, indicînd deci o coacere normală pentru perioada cînd funcționarea a fost reglată cu oxigen sub 2% în gazele de ardere. Dăm mai jos compoziția chimică la cîteva clinchere rezultate, înscrise în diagrama Rankin alăturată (fig. 2).

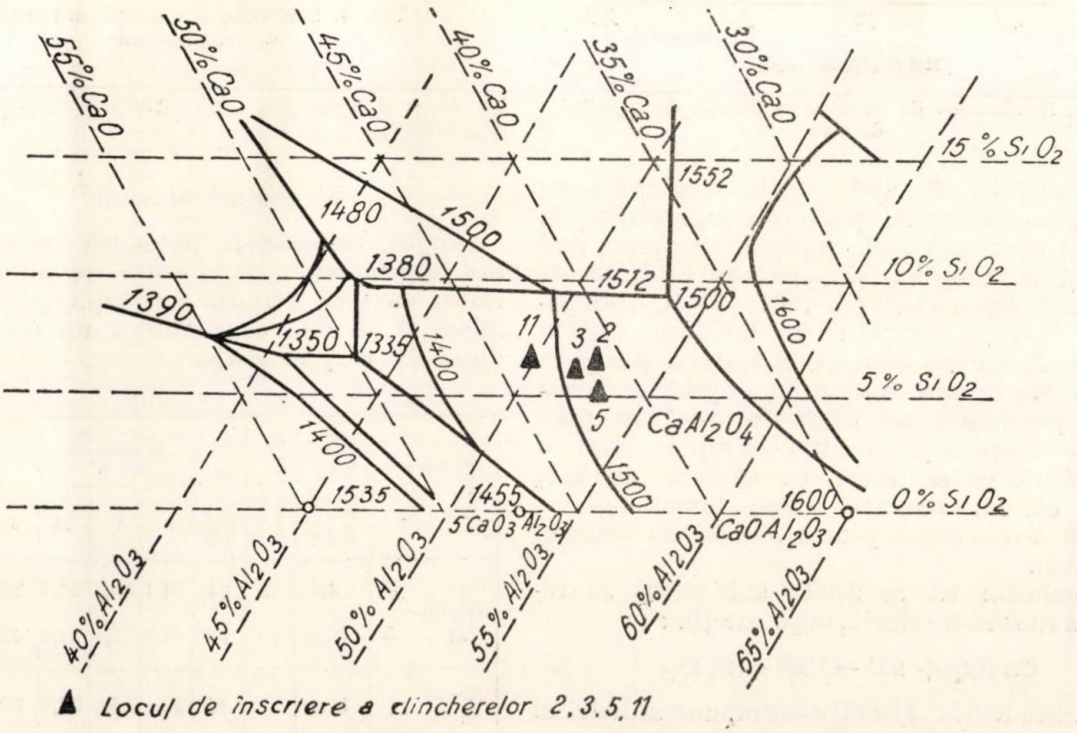


Fig. 2. Poziția clincherelor aluminoase obținute în diagrama Rankin.

Se observă că pentru perioadele cînd arderea a fost bine condusă (atmosferă slab oxidantă)

clincherele au un conținut relativ scăzut de sulfat de calciu rămas nedisociat (clincherele 2 și 3), iar în perioadele cu conținut mare de oxigen în gazele de ardere, cantitatea de sulfat nedisociat crește datorită faptului că o parte

Tabela 3

Nr. clincher	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	SO_3	P. C.	Grad saturație K	Observații
2	6,07	34,84	14,95	1,48	39,14	3,06	0,10	0,99	oxigen în gaze 0,8 %
3	5,62	32,86	15,56	1,51	38,94	4,98	0,21	0,98	O_2 în gaze 1,5 %
5	4,40	32,30	15,27	1,43	37,24	8,59	0,42	1,02	O_2 în gaze 2,5 %
11	5,93	39,03	16,02	1,55	39,06	6,37	0,20	1,07	O_2 în gaze 1,5 %

însemnată din cocsul din amestec reacționează cu excesul de aer înainte de zona formării sulfurii de calciu.

Faptul că nu s-au putut obține clinchere cu conținut sub 3% de sulfat nedisociat se explică

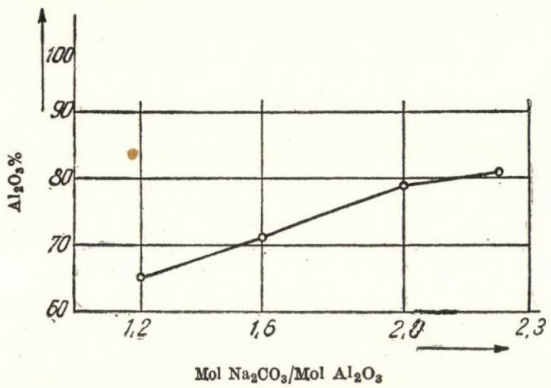


Fig. 3. Randament de extracție în funcție de raportul de atac

prin aceea că dozajul cocsului s-a făcut pe baza încercărilor în pilot (un mol $CaSO_4$ la 0,5 mol cărbune) unde cuptorul era mult mai scurt (7 m lungime) și materialul intra direct în zona temperaturilor de 700...800°C (temperatură la care începe să se formeze sulfura de calciu), iar pe cuptorul industrial (lungime 60 m) materialul intrînd în cuptor la circa 500°C parcurgea un drum de 5—7 m pînă în zona temperaturii de 700°C timp în care o parte din cocs se ardea cu excesul de aer, astfel că nu se mai putea forma sulfura de calciu necesară pentru reacția cu sulfatul de calciu.

Reamintim că la 900°C, anhidritul se reduce la sulfură de calciu, după reacția :

$$CaSO_4 + 2C \rightarrow CaS + 2CO_2,$$

care, între 900...1100°C descompune anhidritul după reacția :

$$3\,CaSO_4 + CaS \rightarrow 4\,CaO + 4\,SO_2$$

ceea ce revine la ecuația totalizatoare :

$$4\,CaSO_4 + 2\,C \rightarrow 4\,CaO + 4\,SO_2 + 2CO_2$$

Valorificarea clincherului de aluminați de calciu

a) *Solubilitatea aluminei*

Extracțiile de alumină făcute în condiții comparabile cu cele aplicate curent industrial, cu o soluție alcalină conținînd 30 g Na_2CO_3/l dă un randament de solubilizare cuprins între 60—80 % la un raport de atac (moli Na_2CO_3/moli Al_2O_3) cuprins între 1,2 — 2,3 (fig. 3). În figura 4 se poate urmări solubilitatea alu-

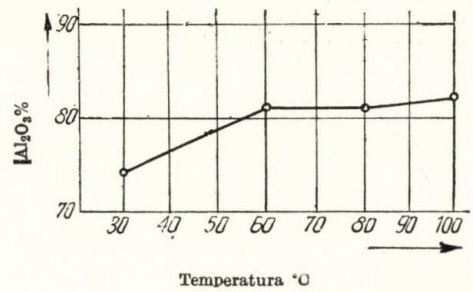


Fig. 4. Solubilitatea aluminei în funcție de temperatură

minei în funcție de temperatură la raportul de atac optim 2,3.

b) *Ciment aluminos*

Scopul încercărilor pe scară industrială a fost obținerea unui clincher de aluminat de calciu care să permită extracția optimă a aluminei și să dea concomitent un conținut ridicat de SO_2 în gaze.

Tabela 4

Clincher ars la 1300°C cu 1,5% O_2		Finețea refuz pe sita de 4900 ochi/cm²	Începutul prizei min.	Sfîrșitul prizei min.	Rezistența la tracțiune kg/cm²			Rezistența la compresiune kg/cm²		
					3	7	28	3	7	28
Granulat	3	4,1	75	24	34,1	35,3	36,3	369	461	470
	5	12,6	16	35	34,2	35,8	37,2	427	470	452
Negranulat	11	11,6	7	15	22,9	25,9	28,9	357	383	427

Adaos de apă 23—25%.
Constanța la volum pe turte : bună.

Deși compoziția chimică a clincherelor era diferită de a unui ciment aluminos clasic s-au

făcut după măcinare, probele de ciment indicate în tabela alăturată. După cum se vede, timpul de priză variază într-un interval destul de mare, datorită probabil conținutului de $CaSO_4$ rămas nedisociat care acționează ca un acce-

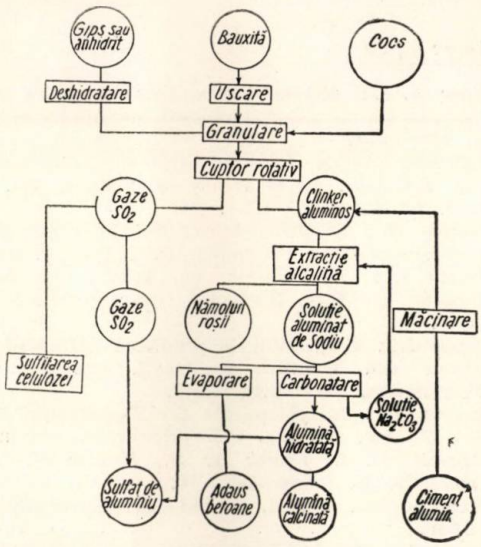


Fig. 5. Schema procesului tehnologic conjugat.

lerator de priză și este probabil că un adaos de gips ca întîrzietor de priză ar fi prelungit timpul de priză și ar fi permis obținerea unor rezistențe mărite.

Schema procesului tehnologic este indicată în fig. 5.

Considerații tehnico-economice

Socotind o extracție medie de 75% din clincherul cu un conținut mediu de 32% Al_2O_3, rezultă că la o tonă de clincher se obțin 240 kg Al_2O_3, deci pentru o tonă de alumină calcinată sînt necesare circa 4,2 t clincher, respectiv în cifre rotunjite 4,8 t gips, 2,4 t bauxită și 220 kg cocs, cu o recuperare finală de 2 tone SO_2, respectiv circa 3 tone acid sulfuric 100% monohidratat.

Condițiile locale de la combinatul chimic la care s-a făcut experiența pe scară industrială cu circa 120 t amestec, permit să se lege cuptorul de clincherizare cu instalația de acid sulfuric de camere și deci verificarea procesului cuplat alumină-acid sulfuric pornind de la bauxită și gips în producție obișnuită, pe un timp mai îndelungat.

Avantajele economice ale aplicării acestui procedeu apar evidente, permițînd pe de o parte ieftinirea costului aluminei față de vechiul procedeu, Séailles, datorită recuperării SO_2 cu valorificarea lui la acid sulfuric și dezvoltarea industriei de acid sulfuric pe o nouă bază materială — gipsul — cu rezerve mult mai mari decît piritele.

Această soluție permite totodată crearea unei unități producătoare de acid sulfuric pe bază de gips, fără a pune condiții calitative în limite atît de restrînse în ceea ce privește modulii (grad de saturație, modul de silice, modul de alumină), și conținutul de silice al materiilor prime ca în procedeul de valorificare la ciment portland asociat cu acid sulfuric, deoarece în prezentul procedeu singura condiție esențială de a se realiza un grad de saturație cu limite destul de largi $K = 1{,}05 — 1{,}26$ permite să se lucreze chiar cu materii prime mai neomogene.

Aplicații la celuloză

O astfel de unitate producătoare de SO_2 pe bază de gips și bauxită ar putea fi interesantă și pentru integrarea într-un combinat de celuloză pentru a da SO_2 pentru sulfitarea celulozei și alumină, respectiv sulfat de aluminiu pentru hîrtia de calitate. Este cunoscut faptul că la fabricarea celulozei, sînt necesare gaze cu minimum 8% SO_2 și în acest scop se selecționează pirite cu cel puțin 40% sulf, pentru prăjire în cuptoarele generatoare de SO_2. Prin înlocuirea piritelor de calitate cu gips, se obține concentrația dorită de SO_2 în gaze și se crează un disponibil de pirite de calitate superioară pentru export sau pentru fabricile de acid sulfuric.

Dacă se ia în considerație că pentru o tonă de celuloză sînt necesare circa 300 kg SO_2 și că o unitate de 150 t/zi acid sulfuric din gips poate da 98 t/zi SO_2, rezultă că se pot fabrica circa 320 t/zi de celuloză. Paralel s-ar produce și 50 t/zi Al_2O_3. Alumina hidratată ar putea fi folosită ca atare ca material de umplutură la fabricarea hîrtiei.

Concluzii

1. Caracterul diasporic al bauxitelor romînești le elimină de la o valorificare economică prin metoda Bayer și impune linia aluminaților de calciu. In acest sens s-a propus ca să se substituie calcarul după procedeul Séailles cu gips sau anhidrit, pentru a obține la clincherizare pe lîngă aluminați de calciu solubili, și gaze conținînd bioxid de sulf. Bauxita folosită la experimentări a fost puțin silicioasă, de tipul feruginos, și ar fi interesant de verificat comportarea la clincherizare a unor amestecuri cu bauxite cu peste 10% silice pentru a se verifica pe lîngă randamentele de extracție a Al_2O_3 și proprietățile hidraulice ale clincherelor astfel obținute.

2. Experiențele făcute în pilot și pe cuptor industrial au verificat posibilitatea combinării fabricării acidului sulfuric din gips cu fabricarea aluminei prin clincherizarea unui amestec

de gips, bauxită și cocs la aluminați de calciu solubili.

3. Gazele rezultate în încercările industriale au avut concentrația de 8—11% SO_2, corespunzătoare atît fabricației acidului sulfuric prin procedeul cunoscut, cît și pentru sulfitarea celulozei.

4. Formarea de bulgări datorită apariției sulfaților bazici în atmosferă oxidantă și de sulfură de calciu în atmosferă reducătoare, cere pentru conducerea arderii în cuptor o deosebită atenție și cocători experimentați.

5. Dacă în stația pilot dozajul de 4,7% cocs a fost suficient datorită temperaturilor mari la intrarea în cuptor, experiențele industriale au arătat că pentru cuptorul lung, adaosul de cocs trebuie mărit pentru a se putea obține un clincher cu sulfat de calciu nedisociat sub 2%.

6. Trecerea pe scară industrială a procesului conjugat are avantajul că folosește tehnologii cunoscute; fabricația clincherului de aluminați de calciu este aceeași, cu deosebire că se înlocuiește calcarul cu gips deshidratat, solubilizarea aluminei conținută în clincher făcîndu-se pe căile obișnuite, iar valorificarea gazelor cu 8—11% SO_2 la acidul sulfuric realizîndu-se tot pe căi clasice.

7. În comparație cu procedeul de valorificare a gipsului la acid sulfuric și ciment portland care pune condiții limitative pentru materia primă în ceea ce privește conținutul de SiO_2 pentru a obține un ciment portland cu moduli corespunzători unei bune hidraulicități, procedeul conjugat gips-bauxită are avantajul că implică respectarea unui singur parametru, gradul de saturație — și acesta în limite largi 1,05 — 1,26 ceea ce îngăduie o mare variație în compoziția materiilor prime și a raportului lor în făina brută. Materii prime silicioase vor putea să scadă conținutul de alumină al clincherului și randamentul de extracție, fără a rebuta produsul clincherizat, cum se poate întîmpla în cazul clincherului portland dacă nu se respectă modulii.

8. Dintr-un studiu tehnico-economic întocmit aparte rezultă că o unitate producătoare de acid sulfuric și alumină prezintă avantaje economice în comparație cu fabricarea acidului sulfuric din pirite și a fabricării acid sulfuric-ciment portland.

9. Zăcămintele de gips identificate în țară cu mari rezerve și zăcămintele de bauxită, permit dezvoltarea unei industrii conjugate de acid sulfuric și alumină cu o bază materială asigurată.

Bibliografie

[1] *Beliaev A. I.*: Metalurghia twetnach liochkich metalov (Metalurgia metalelor neferoase), Metalurghizdat, 1944, p. 108—174.

[2] *Zamfirescu Leonida E.*: Contribuții la studiul bauxitelor din Romînia, studii tehnico-economice, vol. XIII, fasc. 10, București, 1931.

[3] *Protescu O.*: Problema bauxitului în Romînia Bul. Acad. de Științe din Romînia, nr. 10, 1942, p. 240—275.

[4] *Protescu O.*: Zăcămintele de bauxit din regiunea Sohodol și Vidra, Institutul Geologic, seria A, nr. 1, 1938.

[5] *Popescu N.*: Contribuții la problema extragerii aluminiului din bauxitele romînești, teză de doctorat Politehnica, București, 1943.

[6] *Ullmann F.*: Enzyklopaedie der Technischen Chemie, Ed. III vol. III, pag. 405—406 Urban, Berlin 1953.

[7] *Wolfkovici S. I., Egorov A. P., Kulkov N. K., Patrikeev G. A., Sukanenkov I.W.*: Obșaia Chimiceskaia Tehnologhia, vol. II, p. 313—317, Ed. Goschimizdat, 1946.

[8] *Lupan St.*: Fabricarea aluminei din bauxită. Revista de Chimie, nr. 6, iunie, 1951, pag. 3—13.

[9] *Branischi Al*: Die rumänischen Bauxite und ihre technischen Verwertungen, Bull. UGIR, 1942.

[10] *Séailles*: La fabrication de l'alumine par les procédees Séailles, vol. XV-éme, Congrés de Chimie industrielle, 1935, p. 894.

[11] *Séailles*: Chem. Zentralblatt I, 2052, 1942, Extragerea SO_2 și a aluminei.

[12] *Séailles*: Nature Paris, 42, 1942, p. 26—27.

[13] *Stati N.*: Aluminiul. Contribuții la problema materiilor prime în Romînia, Ed. B.N.R., 1940, vol. III, p. 106—122.

[14] *Guillet L.*: Les métaux légers et leurs aliages, Dunod, 1937.

[15] *Daniel Florentin*: L'avenir de l'industrie chimique française, LX, 3 sept. 1948, pag. 285.

[16] *Solacolu S.*: Die Nutzanwendung des Rankin'schen Diagramms auf die Praxis des Zementbrennens. Mitteilungen aus dem Zementtechnischen Institut der Technischen Hochschule, vol. XLI, Berlin, 1932.

[17] *Hayward C. R.*: An outline of metallurgical practice, cap. IV, Aluminium, p. 270—285.

[18] *Panseri C.*: L'aluminio e le sue leghe, vol. I, Milano, 1940.

[19] *Marin I.* și *Pecker H.*: Industria metalelor neferoase, Probleme economice, 3, 66—75, (aprilie 1948).

[20] *Spacu Gh., Ropceanu F., Gross Gh., Kalman A.*: Fabricarea acidului sulfuric și a cimentului din gips. Revista de Chimie V, 4, (Aprilie 1954), pag. 139—150.

[21] *Ionescu C.*: Proces tehnologic ICECHIM. Fabricarea aluminei din bauxită prin metoda prăjirii cu calcar.

[22] *St. Lupan* și *R. Bădoi*: Fabricarea concomitentă a aluminei și a acidului sulfuric din bauxită și gips. Incercări în pilot. Revista de Chimie, VII, 7, iulie 1956, pag. 392—398.

[23] *Höhl O.*: Der Tonerdezement, Lübeck, 1936.

[24] *Budnikoff P.* și *Siheirovici S. A.*: Tonindustriezeitung, 1934, nr. 7, p. 71—72.

[25] *Tescani Gr. R.*: Aspecte ale valorficării bauxitelor romînești, Revista de Chimie AGIR, 1949, nr. 2, p. 133.

[26] *Copmael A.*:C. A. 1941, p. 6414, Fabricarea cimentului, aluminatului alcalin și SO_2.

[27] *Hörst R.*: L'industrie chimique, 1951, pag. 277.

[28] * * *: Chem. Ztralblatt 1940, vol. I, p. 2842; 1942, vol I. p. 247 și p. 2691.

FOLOSIREA APARATELOR TERMOMAGNETICE ŞI CU RAZE INFRAROŞII PENTRU ANALIZA GAZELOR LA FABRICAREA ACETILENEI DIN GAZ METAN

Ing. A. NÉMETH şi *Ing. C. CÎRLOGAN*
de la Institutul Maghiar de cercetări pentru Petrol şi Gaze naturale-Veszprem

A. PRINCIPIILE moderne pentru obţinerea acetilenei se bazează pe o reacţie în fază gazoasă cu viteză mare şi la temperaturi înalte. Orice schimbare, oricît de mică, a condiţiilor de reacţie, se observă fără întîrziere în compoziţia produsului finit. De aceea, pentru condiţii optime de reacţie, un randament prescris şi funcţionare economică, este avantajos să se analizeze continuu produsul finit, iar dacă ţinem seama că procedeul prezintă în anumite cazuri pericol de explozie, toate acestea se pot evita uşor cu ajutorul analizei continui. Evident numai completînd analiza continuă cu un control riguros al condiţiilor de presiune, temperatură şi debit avem o vedere de ansamblu asupra mersului instalaţiei.

În analiza modernă a gazelor se afirmă tendinţa din ce în ce mai pronunţată de a se dezvolta procedeele care funcţionează pe bază fizică, adică folosesc proprietăţile fizice specifice ale gazului de analizat, în cazul ideal caracteristic numai pentru el.

Şi în cazul de faţă, soluţionarea problemelor de analiză prin folosirea procedeelor fizice, oferă multe avantaje. În procedeul de referinţă o importanţă fundamentală o are determinarea acetilenei şi oxigenului, şi este un lucru cunoscut că analizele chimice (absorbţie) care sînt folosite în general, prezintă greutăţi şi uneori imprecizii. Ne referim în special la greutăţile pe care le prezintă metodele prin chemosorbţie atunci cînd lîngă acetilenă avem CO şi CO_2, sau cînd lîngă oxigen avem C_2H_2 şi hidrocarburi nesaturate. Din contră, prin găsirea proprietăţilor fizice specifice pentru acetilenă şi oxigen s-au elaborat metodele de analiză care oferă următoarele avantaje:

1. Componenţii de mai sus nu deranjează (iar uneori deranjamentul se înlătură tot printr-o metodă fizică).
2. După analiză, compoziţia gazului rămîne neschimbată.
3. Se lucrează la temperatură ambiantă (deci cu mult sub temperatura de aprindere).

Din 2 şi 3 rezultă că se poate lucra şi cu gaze combustibile fără pericol.

4. Analiza necesită cantităţi mici de gaz (50-60 cm^3/min).
5. Timpul determinării este scurt, ceea ce permite o bună analiză continuă.
6. O supraveghere mai simplă, în special pentru că nu se întrebuinţează reactivi sau catalizatori care trebuie înlocuiţi periodic.

B. **Principiul de funcţionare al aparatului termomagnetic pentru determinarea oxigenului.** Descriere, funcţionare, diferite construcţii. Aparatul se bazează pe principiul că la temperatura şi presiunea obişnuită, oxigenul este puternic paramagnetic în comparaţie cu toate celelalte gaze, proprietate care variază foarte mult cu temperatura. Această însuşire a oxigenului cunoscută cu 100 de ani în urmă (Faraday) nu a avut o aplicaţie tehnică pînă în anul 1940, cînd s-a construit primul analizor. În general s-au observat proprietăţi paramagnetice la moleculele cu un număr impar de electroni NO, NO_2, ClO_3 etc. O importantă excepţie este molecula de oxigen al cărei paramagnetism corespunde existenţei a doi electroni decuplaţi. La presiune înaltă sau în stare lichidă, oxigenul arată un paramagnetism mai mic, datorită formării moleculelor de O_4 ($2O_2 \rightleftharpoons O_4$ + 0,1 kcal). La presiunea ordinară, conţinutul în O_4 este de 0,1% iar la oxigen lichid este aproximativ 50%.

Ecuaţia lui Curie dă variaţia susceptibilităţii magnetice a oxigenului cu temperatura.

$$K = C/T$$

în care:

K este susceptibilitatea magnetică;
C — constanta Curie;
T — temperatura absolută

sau într-o formă corectată Curie-Weiss:

$K = C/(T + T_1)$ unde T_1 este o constantă empirică.

Susceptibilitatea magnetică specifică (adică referită la un gram) a oxigenului la temperatura de 20°C şi în stare gazoasă este $K = 106{,}2.10^{-6}$.

Dacă supunem efectului unui cîmp magnetic molecule de oxigen, atunci din cauza momentului dipolului magnetic, ele tind să se aşeze paralel cu liniile de forţă. Împotriva acestei orientări acţionează mişcarea browniană.

Deoarece efectul de atracţie al polilor N—S ai magnetului este funcţie de ordonarea dipolilor, atunci puterea de atracţie asupra unui element de volum V, este cu atît mai mare cu cît temperatura absolută T_b este mai joasă,

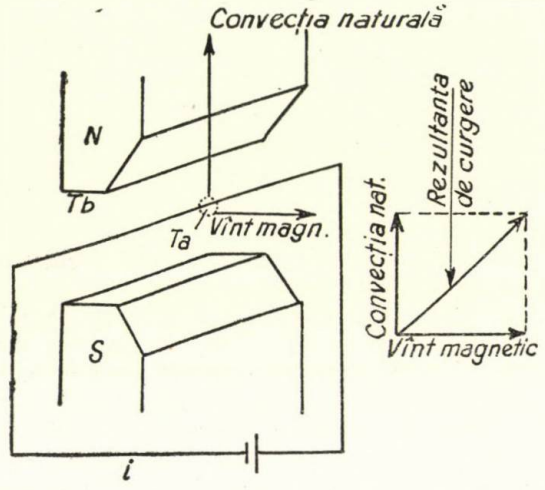


Fig. 1.

decît la de temperatură T_a mai ridicată, unde gradul de ordine este mai mic.

Bazat pe această teorie, Krupp a elaborat următoarea ecuaţie:

$$K = \mu_0 \cdot \frac{\Delta H^2}{2R} \cdot \left[\frac{1}{T_a^2} - \frac{1}{T_b^2}\right] \cdot C_{O_2} \cdot V p_{O_2} \qquad (1)$$

în care:

K este diferenţa forţelor care acţionează asupra volumului V şi asupra mediului înconjurător de temperatură mai joasă.

ΔH^2 — gradientul lui H^2, adică modificarea patratului intensităţii cîmpului la o deplasare cu o unitate de lungime în direcţia căderii maxime a lui H^2.

μ_0 — constanta de inducţie (denumită şi permeabilitatea vidului) dată de relaţia:

$\mu_0 = B/H$ în care:

B este inducţia magnetică;

H — intensitatea cîmpului;

R — constanta gazelor; C_{O_2} = constanta Curie

p_{O_2} — presiunea parţială a oxigenului în gazul de analizat.

Cele de mai sus se pot reprezenta schematic ca în desenul din fig. 1.

În figură: $\Delta H^2 = \frac{\delta H^2}{\delta x}$ cînd axa x-lor este perpendiculară pe firul de încălzire întins, şi îndreptată spre dreapta.

K un vector care indică mărimea şi direcţia forţei cu care volumul V tinde să fie îndepărtat de magnet.

Dacă avem un amestec de gaz conţinînd oxigen care curge prin dispozitivul din fig. 2 atunci polii magnetului puternic atrag oxigenul.

Folosind o încălzire într-un anumit loc, proprietăţile magnetice ale acestor molecule atrase se modifică (susceptibilitatea paramagnetică scade cu creşterea temperaturii) şi ele se deplasează de la magnet spre dreapta (pe figură) din cauza noilor molecule de oxigen atrase. Acest efect de aspiraţie şi refulare formează un curent continuu de gaz, pe care putem să-l numim „vînt magnetic" şi a cărui intensitate este funcţie de concentraţia moleculelor din gaz.

Principiul determinării concentraţiei oxigenului dintr-un amestec de gaze este bazat tocmai pe acest curent termomagnetic.

Pentru acest scop este de dorit ca valoarea lui K din ecuaţia (1) să fie pe cît posibil mai mare.

Din ecuaţie se vede că pentru acest scop este necesar ca:

1. K (căderea intensităţii cîmpului) să fie cît mai mare.

2. Diferenţa dintre T_a şi T_b să fie cît mai mare.

Mai sus am arătat că mai sînt încă gaze cu proprietăţi paramagnetice. În ecuaţia (1) am neglijat acest fapt, adică am presupus că gazul însoţitor nu are proprietăţi paramagnetice. Tot de aici se vede că acest efect este exprimat prin factorul:

$$C\ (1/T_a + 1/T_b).$$

Menţionăm că ecuaţia (1) este singura care oferă posibilitatea de a compara între ele proprietăţile termomagnetice ale diferitelor gaze.

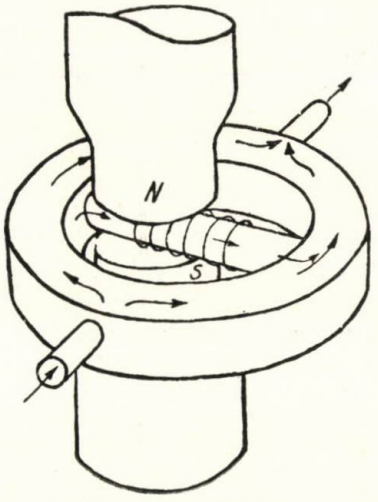


Fig. 2. Schema de principiu pentru camera inelară

Din figura 3 se vede că numai pentru cîteva gaze, valoarea factorului este apropiată de aceea a oxigenului şi aceasta destul de rar întîlnită, iar în celelalte cazuri sînt mult mai mici. Fiindcă în gazul de analizat întîlnit la fabricarea acetilenei nu se găseşte NO, NO_2, ClO_4, şi valoarea H_2, N_2, CO_2, C_2H_2, CH_4 şi homologi cu care este amestecat oxigenul, este neglijabilă, presupunerile din ecuaţie sînt acceptabile.

În baza teoriei dezvoltată mai sus, în practică au fost realizate două tipuri de analizoare.

Amîndouă au același principiu: se realizează în felul descris detaliat mai sus (fig. 2), printr-un magnet și o încălzire simultană, un

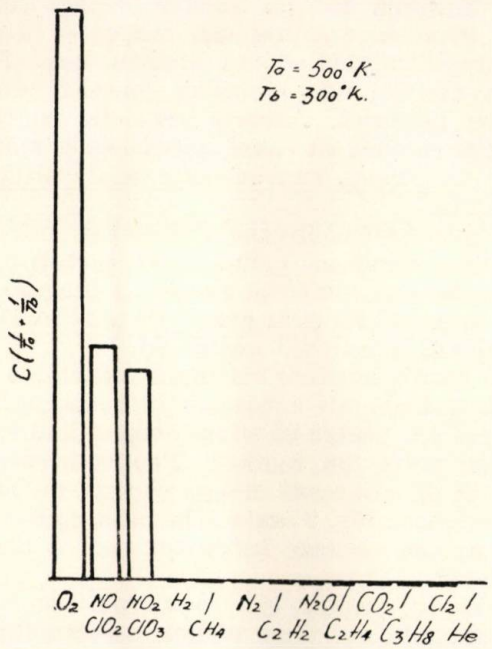


Fig. 3. Paramagnetismul oxigenului, NO, NO_2 etc.

curent de gaz, vînt magnetic (aceasta este proprietatea fizică specifică oxigenului).

Soluția tehnic simplă a măsurării cantitative a acestei intensități de curgere, stabilirea printr-o verificare a relației între aceste cantități măsurate și între conținutul real al oxigenului, și în

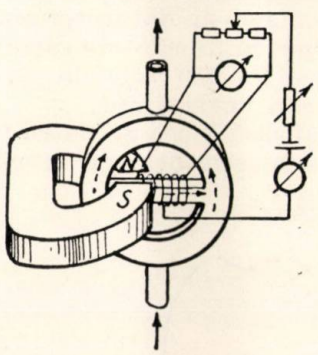


Fig. 4. Schema aparatului termomagnetic (tipul 1)

sfîrșit desenarea scalei indicatorului, acestea constituie fazele construcției aparatelor.

Tipul 1 îl reprezentăm în figura 4. Între polii magnetului N—S se găsește o cameră inelară, construită din material antiacid, cu intrarea și ieșirea așezate pe același diametru, iar pe un diametru perpendicular se găsește tubul de legătură construit din sticlă.

În acest tub de legătură pe care este înfășurată rezistența de încălzire (și bine izolat termic) se formează vîntul magnetic. Această curgere are loc, din cauza construcției simetrice numai în cazul cînd gazul de analizat conține și oxigen. Intensitatea curentului de oxigen este măsurată cu ajutorul rezistenței de încălzire. Aceasta este construită dintr-un material care-și schimbă rezistența cu temperatura. Din cauza efectului de răcire a curentului de oxigen, firul de încălzire își schimbă rezistența (natural mai mult în prima parte, decît în cea de a doua) și această schimbare este măsurată cu ajutorul unei punți Wheastone neechilibrate. Scala este etalonată direct în procente de oxigen.

La tipul 2 (figura 5) sînt două celule de măsurare de formă cilindrică, așezate într-un bloc metalic masiv, una (celula de comparație) este însă fără magnet. În amîndouă camerile, perpendicular pe direcția de curgere a gazului și lipite în niște capilare de sticlă circulare, se găsesc rezistențele de încălzire.

În esență, rezistența de încălzire este o spirală de platină, lipită complet de peretele interior al unei capilare de sticlă (grosimea stratului de sticlă este de cîteva sutimi de milimetru) care, la temperatura obișnuită, are o rezistență de 10 ohmi.

Această prelucrare fină rezultă și din teoria lui Krupp, care cere ca diametrul rezistenței să fie cît mai mic și de formă inelară pentru o mai bună repartizare a liniilor de forță ale cîmpului magnetic.

În celula de comparație (unde nu există cîmp magnetic) curgerea are o direcție ascendentă din cauza convecției naturale.

În celula de măsurare, în cazul cînd avem și oxigen în gaz, efectul termomagnetic tinde să dea o direcție de curgere perpendiculară pe cea ascendentă. Natural, în acest caz, direcția reală de curgere va fi rezultanta acestor două forțe

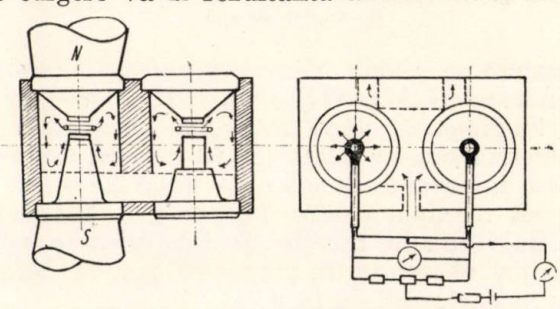


Fig. 5. Analizorul de oxigen cu două celule

(vezi și fig. 1). De aici în colo, sistemul de măsurare este identic cu cel de la tipul 1.

Mai sus am arătat că proprietățile termomagnetice ale gazelor însoțitoare sînt neglijabile. Datorită faptului că în contact cu firul încălzit vin și celelalte gaze, în acest caz, nu mai este neglijabilă căldura specifică, viscozitatea și conductibilitatea termică a componenților însoțitori ai oxigenului și de aceea întotdeauna la etalonarea aparatului se va ține seama și de influența lor.

C. Principiul de funcţionare al aparatului cu raze infraroşii pentru determinarea acetilenei. Descriere, funcţionare, diferite construcţii. Metodele pe care le vom discuta lucrează fără dispersie spectrală. Ele au

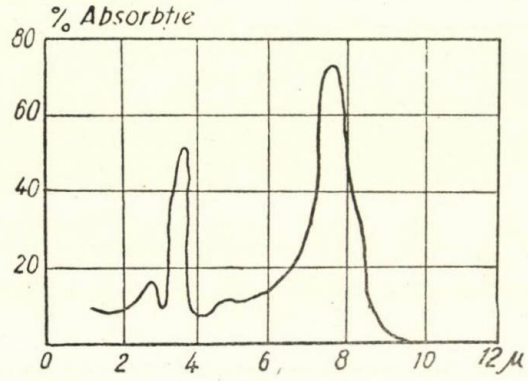


Fig. 6. Diagrama de absorbţie pentru metan

la bază principiul că atunci cînd o radiaţie termică trece printr-un strat de gaz, o parte din energia ei totală este absorbită şi gradul de absorbţie este funcţie de compoziţia gazului.

Fiecare gaz are în acest domeniu unul sau mai multe maxime de absorbţie. Aceste

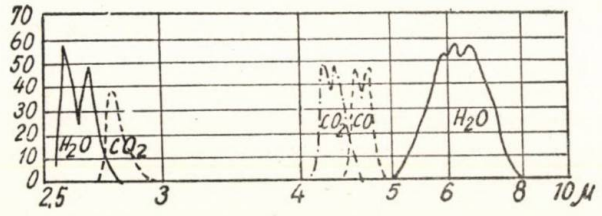


Fig. 7. Diagramele de absorbţie pentru CO_2, CO şi vapori de apă

maxime se găsesc pentru gazele pe care le analizăm (C_2H_2, CO, CO_2, CH_4) în spaţiul cu lungimea de undă de la 1 la 20 μ adică în domeniul razelor infraroşii. În general avem în acest interval de lungimi de undă de la 1-20 μ cîteva maxime pentru fiecare gaz. Diagrame speciale dau în funcţie de lungimea de undă, energia absorbită (în procente) pentru fiecare caz în parte vezi fig. (6 şi 7).

În tabela următoare dăm bandele de absorbţie maxime în μ ($1\mu = 10^4$ Å) pentru cîteva gaze — (după Landolt Börnstein, vol. II, pag. 823). Bandele duble sînt închise în paranteze.

C_2H_2 = 2,52; 3,07; 3,77; (7,39—7,66);

CO_2 = (14,70—15,05);

CO = 2,35; (4,60—4,72);

H_2O vapori = (4,57—6,49); (6,56—8,99);

CH_4 = 2,5; 3,5; 7,6.

În figurile 6 şi 7 sînt diagramele care arată procentual energia absorbită de diferite gaze în funcţie de lungimea de undă.

În analiză trebuie folosite razele cu lungimea de undă pentru care şi gazul de analizat prezintă un maxim.

Se întîmplă însă ca bandele de absorbţie a două gaze să se suprapună parţial şi în acest caz, numai atunci se pot analiza dacă efectul unuia din ele este eliminat complet printr-o filtrare potrivită. Aceasta este de exemplu situaţia specială în cazul acetilenei şi monoxidului de carbon, care au aspecte de absorbţie apropiate.

Dacă în drumul fascicolului de raze infraroşii aşezăm o celulă cu monoxid de carbon curat, atunci aceasta absoarbe razele cu lungimea de undă specifică lui şi în gazele de analiză CO nu deranjează măsurarea acetilenei.

Din cauza lungimii de undă folosită, o problemă specială este aceea a construirii mediului transparent, pentru că sticla obişnuită absoarbe o mare parte din radiaţii. Pentru aceasta în locul ei se utilizează mica, clorura de argint sau periclaza. Fig. 9 arată schematic construcţia unui aparat cu raze infraroşii pentru analiza acetilenei.

Sursa de radiaţie este o spirală construită dintr-un aliaj de crom-nichel, aşezată într-un tub de cuarţ; are o rezistenţă de aproximativ 7 ohmi şi este încălzită cu ajutorul curentului alternativ.

Printr-un sistem de reflecţie, radiaţia este bifurcată simetric în două fascicole identice, dintre care unul merge la celula de analiză şi celălalt la cea de referinţă. Pentru a se evita supraîncălzirile sau încălzirea neuniformă a celulelor, drumul fascicolului este întrerupt de 6 ori pe secundă de un obturator rotativ. Obturatorul este pus în mişcare de către un electromotor sincron de 250 rot/min cu transmisie prin fricţiune în unghi drept.

Celula de analiză şi cea de referinţă sînt două tuburi metalice asemenea, cu interiorul foarte

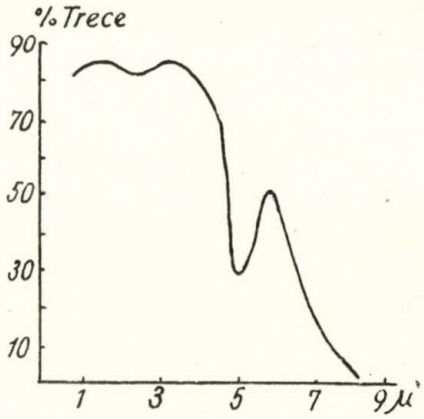


Fig. 8. Trecerea razelor infraroşii printr-o placă de mică curată, groasă de 0,08 mm

fin lustruit, placat cu argint şi acoperit cu un strat foarte fin de rhodiu. Capetele tuburilor sînt închise prin cîte o fereastră transpa-

parentă, în cazul de faţă, cu mică. Celula de analiză este prevăzută cu ştuţuri pentru intrarea şi ieşirea gazelor.

Filtrul optic despre care am discutat mai sus este astfel construit, încît o parte este aşezată înaintea celulei de analiză, pe cînd partea cealaltă este chiar celula de referinţă umplută cu CO.

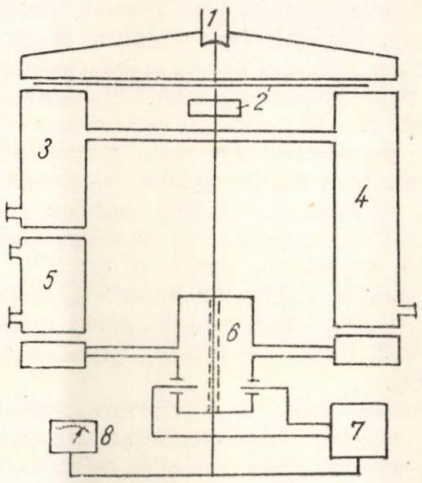


Fig. 9. Analizatorul cu raze infraroşii:
1—sursa de radiaţie; *2*—electromotor cu obturator; 3 — filtru pentru CO; *4* — filtru pentru CO şi celulă de referinţă; *5* — celulă de analiză; *6* — detectorul; *7* — amplificatorul electronic; *8* — aparat indicator — înregistrator;

Deoarece amîndouă părţile filtrului comunică între ele, monoxidul de carbon are aceeaşi presiune.

Fascicolele de raze care ies din celule ajung la detector, care este construit din două camere alăturate, umplute cu gaz de analizat, în stare pură (cum este cazul la noi, acetilenă) sau diluat cu un gaz inert. Peretele despărţitor comun camerelor este o placă metalică flexibilă care avînd de o parte şi de alta alte două plăci perforate, îndeplinesc împreună funcţia unui condensator. De cantitatea gazului de analizat din tubul de analiză depinde diferenţa între energia razelor care ajung la cele două celule ale detectorului şi gazul din ele se încălzeşte neuniform. Această încălzire neuniformă dă o diferenţă de presiune între cele două camere, care este măsurată în aşa fel că deplasarea peretelui comun dă o variaţie a capacităţii condensatorului.

Variaţiile de capacitate ce iau naştere în condendensatorul detectorului ajung la un amplificator electronic. Curentul este mai întîi rectificat, apoi amplificatorul îl amplifică în trei etaje şi în sfîrşit îl măsoară la un miliampermetru care este deja calibrat în procente de acetilenă.

Deoarece relaţia între concentraţie şi absorbţie nu este o funcţie liniară, ci aproximativ logaritmică, scala este mai sensibilă la început. Tot din acelaşi motiv sistemul este favorabil pentru concentraţii mici. Sensibilitatea aparatelor poate fi mărită prin schimbarea lungimii celulei de analiză. Lungimea celulei de analiză se ia invers proporţional cu concentraţia gazului analizat.

De pildă un analizor de CO cu un domeniu de măsurare între 0-0,05% CO, are o celulă lungă de 300 mm, diametrul de 25 mm, cu un volum de 143 cm³, pe cînd un aparat pentru analiza metanului cu un domeniu de măsurare între 20-100% CH_4, are o celulă de 1 mm lungime, diametrul 25 cm şi un volum de 0,5 cm³. Acelaşi aparat poate fi folosit la mai multe domenii de măsurare (natural referitoare la concentraţie), întrebuinţînd celule de analiză de diferite lungimi.

Dezvoltarea sistemului de mai sus a dus la construcţia unor aparate cu trei fascicole de raze, O prezentare de principiu se găseşte în fig. 10. Sursa *a* emite întreg spectrul de raze infraroşii care apoi este despărţit în trei fascicole. Prin obturatorul *b* două din fascicole ajung la celula de analiză *c* de unde unul merge la celula de compensaţie *d* şi celălalt la celula de sensibilizare *e*. Fascicolele merg mai departe prin filtru ajungînd însfîrşit la detector. Cel de al treilea fascicol ajunge printr-o fantă reglată automat, direct la detector.

Diferenţa fundamentală faţă de tipul 1 este aceea că foloseşte o metodă optică de întregire (completare), astfel că prin mişcarea automată a fantei reglabile *h*, intensitatea fascicolului *1* care ajunge la detector să fie egală cu suma fascicolelor *2* şi *3*.

Rolul celulei de sensibilizare este acela că ea slăbeşte intensitatea radiaţiei de comparaţie şi de aceea dă posibilitatea de a analiza chiar urmele de gaze. De pildă, pentru analiza etilenei într-un amestec cu etan şi metan, celula de sensibilizare va fi plină cu etilenă, cea de compensaţie cu etan, iar filtrul cu un amestec de

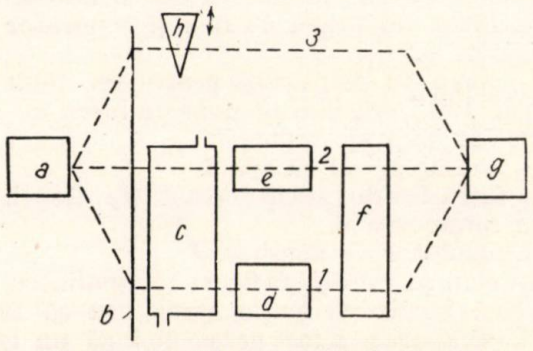


Fig. 10. Aparatul cu trei fascicole de raze:
a — sursa de radiaţie; *b* — obturator; *c*— celula de analiză; *d* — celulă de compensaţie; *e* — celulă de sensibilizare; *f* — filtru; *g* — detector; *h* — fantă reglabilă.

metan-etan. Cu un asemenea aparat se poate măsura acetilena cu o precizie de 0,05‰, lîngă etilenă de 99,5‰.

D. Experienţe cu aparatele. În experienţele noastre am folosit un analizor de oxigen de construcţie Hartmann şi Braun, tip Magnos 1 şi unul de acetilenă de construcţie engleză, tip SC al companiei Infra-Red.

Deoarece în cazul de față conținutul în oxigen și acetilenă se analizează din același amestec de gaze, am folosit o așezare specială a aparatelor și anume, în serie, montînd întîi

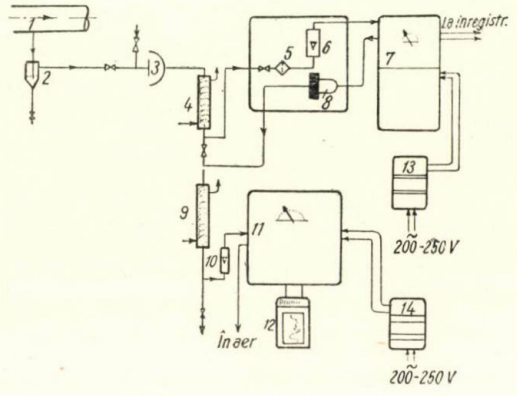


Fig. 11. Montajul aparatelor în serie:
1 — conducta de gaz; *2* — filtru separator; *3* — pompă cu membrană; *4* — răcitor *I*; *5* — filtru; *6* — rotametru; *7* — analizor de acetilenă; *8* — regulator de densitate; *9* — răcitor *II*; *10* — rotametru; *11* — analizor de oxigen; *12* — dispozitiv indicator — înregistrator; *13* — stabilizator de tensiune *I*; *14* — stabilizator de tensiune *II*.

analizorul de acetilenă și apoi pe cel de oxigen. Pentru aceasta am avut următoarele motive:

1. O singură pompă cu membrană, aceeași conductă, răcitor și filtru de gaz deservesc amîndouă aparatele.

2. Regulatorul de presiune, care asigură o densitate constantă în tubul de analiză al aparatului de acetilenă, protejează totodată și analizorul de oxigen de suprapresiuni, care îi sînt dăunătoare.

După cum se vede, unitatea pentru luat probe a analizorului de acetilenă, am folosit-o și pentru analizorul de oxigen.

Aceasta constă, în general, din următoarele:

Un filtru de negru de fum și separator de picături *2*.

O pompă cu membrană pentru un debit de circa 100 l/oră la o presiune de lucru de 100 mm Hg (suprapresiune) *3*.

Un răcitor spiral cu apă *4*.

Un filtru fin din sticlă poroasă (tip Gooch) *5*.

Un rotametru *6*.

Un regulator de densitate *8*.

Așa cum se vede și din figura 11, analizorul de acetilenă încălzește puțin gazul, așa că între cele două aparate a fost nevoie de încă un răcitor spiral *9*.

Deoarece aparatele sînt sensibile la variațiile de tensiune, fiecare din ele are transformator *13*, *14*, care menține tensiunea constantă.

Aparatul de oxigen are și un transformator pentru 12 V.

Pentru fiecare aparat, dispozitivul înregistrator-indicator, este prevăzut separat. Înainte de analiza efectivă, aparatele se pornesc pentru a ajunge la o stare de echilibru termic, necesitînd pentru aceasta un timp de aproximativ 2 ore, însă din experiențele căpătate, analizorul de acetilenă dă rezultate foarte exacte după numai 6 ore, la început erorile fiind în plus.

Etalonarea aparatelor am făcut-o în două feluri.

O metodă orientativă, pe care o folosim și în timpul funcționării pentru supravegherea aparatelor. Ea constă în esență în aceea că proba de gaz este analizată prin metode de absorbție (cu Orsat, Haldan etc) precum și de aparat.

Deoarece precizia aparatelor întrece pe aceea a celor prin absorbție, a fost necesar să facem *o calibrare exactă*. Luînd în considerare temperatura și presiunea, cu gaze pure, am făcut volumetric un amestec etalon, pe care apoi l-am analizat la aparat. Concomitent cu etalonarea am stabilit și precizia aparatelor. La analizorul de acetilenă, între 0 și 3% precizia este de 0,05% C_2H_2, iar între 3% și 10% este de 0,1% C_2H_2. Pentru analizorul de oxigen cu scală totală între 0,—1% O_2, precizia a fost de 0,01% O_2.

Și această metodă (calibrarea exactă) este folosită pentru supravegherea aparatelor în funcție, atunci cînd metoda orientativă arată că este necesar. Pentru punctul zero al aparatului de acetilenă folosim aer, pe cînd pentru cel de oxigen trebuie un gaz inert, fiindcă domeniul său este 0—1% O_2. Drept gaz lipsit complet de oxigen am folosit cu succes metanul cu ajutorul căruia pe lîngă stabilirea punctului zero al analizorului de oxigen, am găsit și o metodă rapidă și comodă pentru etalonarea aparatului de acetilenă, care pentru metan pur trebuie să indice 0,38% acetilenă. Menționăm că în mijlocul scalei, analizorul a arătat în general cu 0,4% mai multă acetilenă decît prin analiză. Datele din literatură consideră această valoare ca fiind cea valabilă. Aparatul indicator-înregistrator pentru analizorul de oxigen

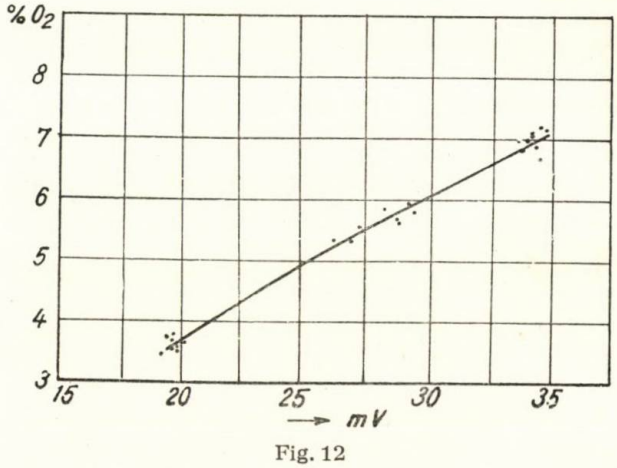


Fig. 12

este un milivoltmetru cu deviația maximă de 2,2 mV și 40 ohmi rezistență interioară, corespunzînd la un domeniu de măsurare între 0-1% O_2.

Din motive tehnologice a fost de dorit ca să utilizăm aparatul și pentru analize cu un conținut mai mare de 1% O_2. Pentru stabilirea

relaţiei între tensiunea măsurată şi procentul de oxigen a trebuit să efectuăm cîteva încercări. Pentru primele încercări am folosit un milivoltmetru Hartnam-Braun (destinat termoelementelor) cu o deviaţie maximă de 49,02 mV şi 729

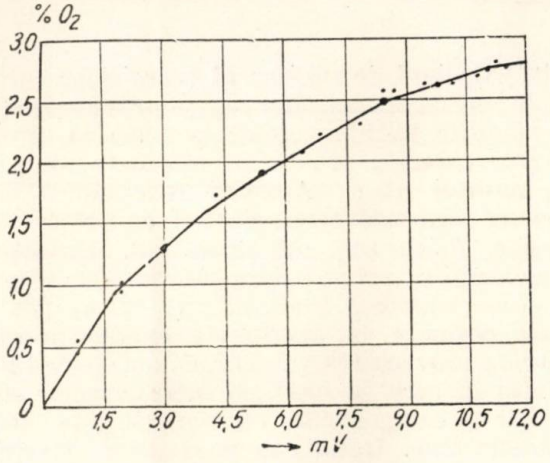


Fig. 13

ohmi rezistenţă interioară. Calibrarea am făcut-o cu un amestec metan-aer măsurat volumetric şi verificat cu aparatele Haldan şi Orsat, iar rezultatele sînt figurate în diagrama din fig. 12.

Din diagramă se vede că amestecurile de gaze cu conţinut diferit de oxigen analizate reproductibil, au la milivoltmetru aceeaşi valoare. Din aceasta a reieşit că milivoltmetrul reproducea datele de analiză cu o precizie relativă de 0,2% oxigen. Aceste deficienţe au fost înlăturate cu un milivoltmetru de precizie Trüb-Teubner, care a dat rezultate foarte apropiate (vezi şi fig. 12). Pe baza acesteia am trasat curba de calibrare, cu o precizie de 0,1% oxigen. Amănunţit am studiat şi partea între 0-3% oxigen, cu un milivoltmetru a cărui scală maximă a fost 12 mV, care de fapt a fost cea mai interesantă pentru scopurile noastre. Şi aici, curba trasată a avut precizia relativă 0,1% O_2, aşa cum se vede şi din fig. 13.

Din aceste examinări am putut trage următoarele concluzii:

— relaţia între tensiune şi procentul de oxigen, la extindere cu acelaşi aparat, nu este o funcţie liniară;

— pentru intervale foarte mici, cu o bună aproximaţie se poate considera o funcţie liniară. Dorim la sfîrşit să arătăm că aceste două aparate au o mare utilizare în industrie, aşa cum se arată mai jos.

În industria acetilenei este indicat a se analiza cu aparatul cu raze infraroşii, următoarele gaze:

— metanul ca materie primă şi ca reziduu în produsul finit;

— acetilena diluată cu alte gaze în produsul finit; acetilena concentrată, ca produs şi urmele de acetilenă în gazele care părăsesc instalaţia de concentrare (sau prelucrare din gaze diluate);

— monoxidul şi bioxidul de carbon în produsul finit şi în acetilena concentrată.

Cu aparatul termomagnetic este de asemenea indicat a se analiza oxigenul ca materie primă şi în produsul finit.

Pentru reglarea amestecului între oxigen şi metan, cel mai modern şi mai sigur sistem este reglarea proporţională care se corectează apoi de un analizor termomagnetic.

În industria azotului, aparatul cu raze infraroşii se poate utiliza pentru:

— metan ca materie primă şi CO, CO_2 şi CH_4 în diferitele faze de cracare şi convertire;

— la sinteza amoniacului se controlează urmele de CO_2 şi în special CO;

— din diagrama din figura 14 care arată absorbţia N_2O, NO şi NO_2 în funcţie de lungimea de undă, se vede posibilitatea analizării acestor gaze cu aparatul cu raze infraroşii (sistemul fără dispersie). Atît aparatul cu raze infraroşii

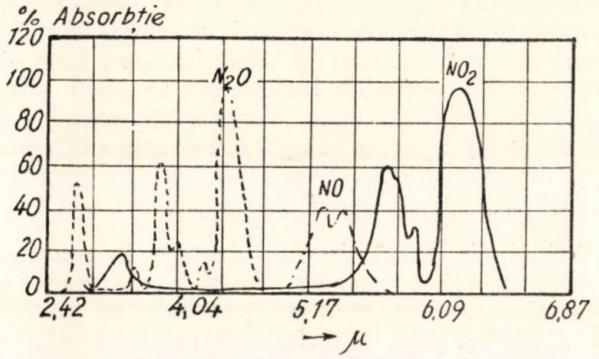


Fig. 14. Diagrame de absorbţie pentru acizi de azot

cît şi cel cu oxigen, se pot folosi în următoarele ramuri industriale:

— controlul arderii în centrale termice (înlocuind analizoarele de CO_2);

— la fabricarea oxigenului;

— cuptoare Martin şi furnale;

— industria cimentului şi a varului.

Ţinem să mulţumim tov. ing. Laszlo Antal, laureat al Premiului Kossuth, pentru îndrumarea şi ajutorul dat în elaborarea lucrării.

Bibliografie

[1] *Nekrasov B. V.*: Curs de Chimie generală, Edit. Tehnică 1955.
[2] *Engelhardt*: Über neuere anzeigende und schreibende Gaskonszentrationmesser mit extrem hohen Empfindlichkeiten. Hartmann und Braun A.G. Frankfurt — Main, 12.VII.1950.
[3] *Krupp*: Chemie Ing. Technik, 1955, nr. 2, p. 79.
[4] *Faltin*: Messverfahren und Messgeräte der Kraft und Wärmewirtschaft, Halle 1950.
[5] *Janac*: Paliva, 1954, nr. 3, p. 54.
[6] *Janac*: Strojirenstvi, 1954, nr. 5, pag. 395
[7] *Landolt-Börnstein*: Chemische physikalische Tabellen. J. Springer 1933.
[8] *Fowler R. C.*: Rew. of Scientific Instruments 1949, nr. 3, pag. 175.
[9] * * *: Fiat Report 988.
[10] *Jancke Kindler*: Chemische Technik, 1956, nr. 1. pag. 24.
[11] *Williams*: Chemie Ing. Technik, 1956, nr. 1, pag. 54.
[12] *Nagy*: Magyar Kem. L., 1955, 1956, nr. 11.
[13] *Wilks*: Petroleum Processing, 1956, nr. 11, pag. 10.
[14] *Jager, Grebe*: Glückauf, 1949, (85), nr. 17/18, pag. 294.

RADIOIZOTOPII IN TEHNOLOGIA CHIMICĂ

Ing. M. MIHALCU

TEHNOLOGIA chimică utilizează din ce în ce mai mult tehnici bazate pe radioizotopi. Producția de radioizotopi în lume este într-o continuă creștere, în aproape același ritm scăzînd și prețul lor. Din datele publicate în documentele Conferinței de la Geneva, în august 1955 reiese că *cererile* respectiv *trimiterile* de radioizotopi pentru utilizări în cercetarea științifică, industrie și terapeutică au crescut în perioada 1946-1955 de mai bine de o sută de ori — în unități Curie — [26], [27], [28], [29].

În ceea ce privește *publicațiile* apărute, cele relative la: radiochimie, utilizări industriale, sinteze chimice de compuși marcați, chimie generală, mecanismul și cinetica reacțiilor și îngrășăminte chimice însumează în unele statistici prezentate la aceeași conferință circa 20% din articolele apărute în legătură cu radioizotopii.

*

Principala sursă de radioizotopi la această dată sînt pilele nucleare. Sursele naturale de izotopi și acceleratorii de particule au trecut pe al doilea plan datorită debitului lor scăzut și mai ales costului ridicat la care revin izotopii*.

Produșii de fisiune, mult utilizați în tehnologie, rezultă din fisiunea uraniului (U^{235}). Ei se grupează cu greutățile atomice între 72 și 162, fiind izotopii unor elemente obișnuite.

În general sînt nuclee nestabile care trec dintr-un element chimic în altul cu masă apropiată, emițînd o particulă. Această emisie lasă atomul într-o stare „excitată". Din starea excitată, atomul trece în stare „normală" emițînd radiația γ. În foarte multe cazuri, izotopul nou format poate *să fie și el radioactiv*, procesul menționat mai sus repetîndu-se pînă ce ajunge la un izotop stabil. Un caz care exemplifică cele spuse mai sus este următorul:

$$^{143}_{55}Cs \xrightarrow{\beta} {}^{143}_{56}Ba \xrightarrow{\beta} {}^{143}_{57}La \xrightarrow{\beta} {}^{143}_{58}Ce \xrightarrow{\beta}$$

$$^{143}_{59}Pr \xrightarrow{\beta} {}^{143}_{60}Nd \text{ (stabil)} \quad [40]$$

Acțiunea radiațiilor ultraviolete asupra unora dintre reacțiile chimice era cunoscută mai de mult*). Ordinul de mărime al energiei lor corespunde aceluia al energiilor reacțiilor chimice [1]

Radiațiile radioizotopilor pot activa și ele reacțiile chimice, producînd molecule ionizate sau radicali liberi. Aceștia reacționînd mai departe, formează molecule noi cu proprietăți chimice, fizice sau mecanice noi. Radiațiile γ au energii superioare celor necesare producerii reacțiilor chimice. Radiațiile (β și n) pot fi astăzi obținute la nivelul de energie necesar pentru a provoca reacții chimice obișnuite [26].

Felul în care se produce interacțiunea unei radiații de energie mare cu materie, este astăzi cunoscut bine. Inițial, se produce un transfer de energie unui electron Compton, care produce circa 15 000 ionizări pe 1 MeV. În fază gazoasă, se consideră astăzi că formarea unei perechi de ioni necesită circa 32 eV. Această energie, superioară potențialului de ionizare se consumă și pentru a produce o excitație a electronilor. Cu această ocazie se formează molecule nestabile cu stări electronice anormale și radicali sau molecule capabile să reacționeze. În faza lichidă viteza de formare a unor asemenea molecule sau radicali este mai mică decît în faza gazoasă. Majoritatea reacțiilor se produc aici prin molecule activate. Dacă se schimbă sursa de radiație nu se schimbă efectele ultime, ci numai mecanismul reacției radiochimice, datorită unei modificări a densității și distribuției ionice. Cu cît radiația este mai penetrantă sau doza de radiație mai mare, cu atît mai dens va fi *cîmpul* de ioni formați.

A. Izotopii cei mai folosiți în tehnologia și industria chimică

În tabela 1 se dă o listă a principalilor izotopi utilizați în tehnologie și industrie împreună cu cîteva dintre caracteristicile lor principale.

Ordinea importanței lor în diverse utilizări este următoarea:

Co^{60}, Cs^{137}, I^{131}, Ir^{192}, Po^{210}, Sr^{89}, Sr^{90},

În tehnologia chimică, cei mai utilizați sînt:

Co^{60}, Cs^{137}, Ir^{192}, Po^{210}, Sr^{90}.

*) Un milicurie de tritiu produs de pilă se vindea anul trecut la un preț de aproape 100 000 ori mai mic decît o aceeași cantitate produsă anterior în ciclotron [32]. Țările care nu posedă pile atomice, deși uneori au unul sau mai mulți acceleratori, își procură cantitățile de izotopi necesare pentru cercetare și industrie din țările posesoare de pile [27, [29], [30], [31].

*) Cu decenii în urmă Rutherford și Crooks au făcut încercări să producă cu ajutorul radiațiilor, efecte de colorare în pietrele semi-prețioase. Aceste încercări, în următorii 50 de ani, au stagnat din lipsă de surse de radiație corespunzătoare [15].

Tabela 1

Elementul	Timpul de înjumătățire	Energia de radiație MeV		Proveniența	Observații
		β	γ		
H^3	12,5 ani	0,019	—	pilă	trasor
C^{14}	5700 ani	0,155	—	pilă	trasor
P^{32}	14,3 zile	1,712	—	pilă	trasor
S^{35}	87,1 zile	0,166	—	pilă	
Ca^{45}	164 zile	0,25	—	pilă	
Sr^{90}	28 ani	2,24	0,54	pilă	
Ti^{204}	4 ani	0,77	—	pilă	
Na^{24}	14,9 ore	1,39	2,76 1,38	pilă	trasor (k)
Fe^{55}	2,91 ani	K	—	pilă	trasor
Fe^{59}	46,3 zile	0,46 0,27	1,10 1,29	pilă	sursă radiație trasor
Co^{60}	5,2 ani	0,32	1,53 1,17	pilă	
I^{131}	8,05 zile	0,61 0,34	0,36 0,64	pilă	
Cs^{137}	33 ani	0,52 1,18	0,662	pilă	
Tm^{170}	127 zile	0,97 0,88	0,084	pilă	
Ir^{192}	74,5 zile	0,67 0,54	0,32 0,20	pilă	
Au^{196}	2,69 zile	0,97	0,411	pilă	

B. Principiile fundamentale pe care se bazează tehnicile cu izotopi

Utilizarea izotopilor în tehnologia și industria chimică este bazată pe trei *principii fundamentale*:

a) Acțiunea radiației asupra materiei;

b) Acțiunea materiei asupra radiației;

c) Urmărirea deplasării substanțelor cu ajutorul radiației lor.*)

a) Despre *acțiunea radiației* asupra materiei am vorbit foarte pe scurt anterior. Acest aspect constituie obiectul principal al prezentului articol.

În tabela 2 se dau un număr de reacții chimice organice și anorganice promovate de radiații.

În cazul *sintezelor anorganice* menționăm că la iradierea cu radiații γ a unui amestec de N_2 și H_2 nu se obține NH_3 — ca în cazul radiației α. Acest lucru este considerat ca un efect al densității ionice, descompunerea amoniacului fiind favorizată mai mult decît sinteza lui. Unii cercetători au obținut unele cantități de amoniac scoțîndu-l sau fixîndu-l pe măsură ce apărea [15]. Clorurile au, din punct de vedere industrial, un interes mai mic. Producerea hidrazinei se pare a fi o problemă avantajoasă a viitorului.

Reducerile anorganice prezintă interes mai ales în domeniul proceselor de tip Fischer-Tropsch.

Descompunerile au cea mai redusă importanță față de celelalte reacții promovate de radiații, dacă lăsăm la o parte reacția de descompunere a apei.

*) Cantitatea de energie transferată unei molecule de către radiația cu care interacționează, depinde de masă, viteză și sarcina particulei.

Dintre *oxidările* anorganice cele mai promițătoare pentru tehnică sînt oxidările cianurii și sulfurii de sodiu; aci problema purificărilor necesare în liniile tehnologice actuale este eliminată. Oxidările cu aer ale oxidului azotos și trecerea oxigenului în ozon fiind endoterme, sînt favorizate de temperatură ridicată, condiție cu care se lucrează de mult.

Reacțiile organice promovate de radiații sînt foarte numeroase. Dintre ele, numai unele sînt menționate în tabela 2.

Condensările și *polimerizările* efectuate cu ajutorul radiațiilor oferă avantajul de a da substanței o masă moleculară controlată și în general proprietăți unice.

În cazul *descompunerilor organice*, un mare interes prezintă producerea unor produși similari cu cei obținuți mai de mult prin cracare, cu ajutorul iradierii, [iradierea acizilor grași ($C = 2 - 10$)] [24], [25], [22].

Avantajul, pe care-l oferă radiația γ de a fi penetrantă, față de radiațiile ultraviolete este unul dintre principalele tentații pentru tehnolog în cazul *clorurărilor organice* [25], [6]. În aceste operații, mărirea dozei de radiații duce la compuși complet diferiți de cei obișnuiți la doze mai mici.

Actualmente procesele tehnologice industriale în care reacțiile sînt inițiate și promovate de radiații, nu sînt prea numeroase. Pentru viitor, în domeniul presiunilor înalte, tehnicile cu izotopi vor fi folosite mai mult, deoarece vor aduce economii în investiții. De asemenea, o serie de reacții care nu se pot obține pe altă cale își au aici un viitor asigurat.

b și *c*. Industria chimică utilizează *acțiunea materiei asupra radiației* îndeosebi în domeniul *controlului* și *automatizării proceselor tehnologice*. În general, controlul și automatizarea la care se folosesc radioizotopi se întind în următoarele domenii:

1) Măsurarea proprietăților materialelor.

2) Măsurarea și automatizarea nivelelor lichidelor și mișcării obiectelor.

3) Analiza compoziției chimice (analiza prin activație, prin introducerea de trasori, diluție izotopică etc).

Un avantaj mare pe care-l oferă radiațiile în *măsurarea proprietăților materialelor* (grosime, densitate, umiditate, omogenitate etc) este faptul că se fac nedestructiv, dînd posibilitatea a fi controlate automat, atît ele, cît și rebutarea. Aceste operații se bazează pe absorbția sau difuzia radiațiilor de către materiale. Cantitatea absorbită sau difuzată a tuturor formelor de radiație crește cu densitatea și grosimea materialului. Radiațiile utilizate sînt β, γ și *n**)

*) Radiațiile α avînd o putere de pătrundere mică nu sînt utilizate. Radiațiile β se utilizează la materiale subțiri și plastice, iar γ fiind mai penetrante sînt utilizate la materialele groase. De asemenea, neutronii fiind foarte penetranți prezintă interes.

Tabela 2

Unele reacţii chimice promovate de radiaţii

Reactanţii	Produsele	Condiţii de lucru	Radiaţia folosită	Nr. molecule care reacţionează	Tipul reacţiei
		a. Anorganice			
$H_2 + N_2$	NH_3		α	0,6	Sinteză
NH_3	$N_2H_4 + H_2$		α	0,6	Sinteză
$CO + Cl_2$	$COCl_2$		β^-	26×10^4	Sinteză
$H_2 + Cl_2$	HCl		γ	—	Sinteză
$CO_2 + H_2$	$H_2O + (H_2CO)_x$		α	5	Reduceri
$CO + H_2$	polimeri		α	10,5	Reduceri
O_2	O_3		α,β^-	6,3	Oxidări
$O_2 + N_2$	NO, O_3, NO_2, H_2O		α	3	Oxidări
$CO + H_2O$	CO, CO_2, H_2, HCHO	pH=1—7	X	12	Oxidări
$Na_2S + H_2O$	$Na_2SO_4 + 4H_2$		γ	6	Oxidări
$NaCN + O_2$	$N_2 + Na_2CO_3 + H_2O$		γ	3	Oxidări
HBr	H + Br		α	13	Descompuneri
H_2S	$H_2 + S_2$		α	8	Descompuneri
H_2O	$H_2 + H_2O_2$		$\alpha,\beta^-\gamma$	2	Descompuneri
N_2H_4	$N_2 + NH_3 + H_2$		α	—	Descompuneri
		b. Organice			
CH_4	$C_2H_6 + H_2$	—	α	6,6	condensări şi polimerizări
C_4H_{10}	$C_8H_{16} + H_2$ ...	—	α	5,4	condensări şi polimerizări
C_2H_2	C_6H_6	—	α	60	condensări şi polimerizări
C_2H_2	polimeri	—	γ,α	300	condensări şi polimerizări
C_2H_4	polimeri	190°C	γ	—	condensări şi polimerizări
C_2H_4	polimeri	pres.	γ	2000	condensări şi polimerizări
Clorură vinil	polimeri	—	γ	—	condensări şi polimerizări
$C_6H_5CHCH_2$	polimeri $(C_8H_8)_n$	—	γ	—	condensări şi polimerizări
$CH_2=CCH_3COOCH_3$	$(C_5H_8O_2)n$	—	γ	—	condensări şi polimerizări
Acrilonitrilul	polimeri	sol. aq dil	X,γ	3×10^7	condensări şi polimerizări
Perfluorpropilena	polimeri	—	γ		
$C_6H_6 + Cl_2$	$C_6H_6Cl_6$	—	γ	3×10^5	clorurare
$C_6H_5CH_3 + Cl_2$	$C_6H_5Cl_6CH_3$	—	γ	—	clorurare
Acid benzoic	acid. salicilic	—	X,γ	5	oxidare
C_6H_6 + aer	fenol	—	β^-,γ	180	oxidare
$C_6H_6 + H_2O$	fenol	—	X	16,5	oxidare
$C_6H_5NO_2 + H_2O$	—	—	β^-	22	oxidare
Acid palmitic	*n*-heptadecenă	—	β^-	1,8	descompunere
Cauciuc	punţi C—C—	—	γ	—	vulcanizare

În această direcţie, tehnicile utilizate plasează sursa de o parte a materialului, iar detectorul în cealaltă parte. Cantitatea de radiaţie primită de detector, în acest caz, depinde de cantitatea de radiaţie absorbită sau difuzată de material. În alte cazuri, ambele se plasează de aceeaşi parte a materialului controlat, radiaţia măsurată depinzînd de cantitatea reflectată. În *măsurarea grosimilor* viitorul se pare că este al aparatelor care utilizează radiaţia β [49] după ce, ani după ani, s-a lucrat cu radiaţia γ, mai penetrantă decît radiaţiile X a căror loc îl preluase. Aparatele de acest fel pot fi completate cu circuite electronice care să comande automat fie corectarea maşinilor, fie rebutarea. *Sedimentarea* ca şi *măsurarea densităţii* se pot măsura înregistrînd absorbţia pe care o suferă radiaţia unei surse, de intensitate cunoscută, în materialul controlat.

În ceea ce priveşte *măsurarea nivelului lichidelor, mişcării unor obiecte şi curgerea fluidelor*, vom menţiona că se utilizează trei tehnici:

Sursa radioactivă se ataşează materialului cercetat. În cazul măsurării nivelului se aşează pe un flotor pe suprafaţa lichidului şi bazaţi pe faptul că intensitatea radiaţiei scade cu pătratul distanţei nivelului acesta poate fi localizat, deoarece se cunoaşte intensitatea sursei. În cazul curgerii prin conducte, se introduce un compus marcat care conţine un izotop radioactiv în fluidul al cărui debit se măsoară.

Tehnica a doua utilizează materialul, a cărui nivel se măsoară, ca absorbant. Sursa este aşezată într-o parte a rezervorului respectiv, iar detectorul în cealaltă parte. O variaţie a cantităţii de radiaţie primită de detector poate comanda automat intrarea în funcţie a pompelor de alimentare.

A treia tehnică menţine sursa şi detectorul în aceeaşi parte a materialului cercetat. În momentul în care nivelul lichidului a intrat în cîmpul radiaţiei, cantitatea de radiaţie reflectată creşte şi în acest moment, detectorul înregistrează şi comandă în acelaşi timp oprirea circuitelor de

alimentare. În acest articol nu vom insista asupra utilizării principiilor arătate la punctele *b* și *c*, acest lucru urmînd a-l face altădată.

C. Criteriile după care se aleg izotopii pentru lucru

Aprecierea utilizării unui izotop în folosirea lui într-un anumit scop se face după următoarele criterii:

a) *Tipul radiației pe care o emite* (α, β *sau* γ). Dintre produșii de fisiune, rar se întîlnesc emițători α [34]. Totuși în tehnologie sînt utilizați uneori și aceștia. Astfel, în cazul activării unor substanțe autoluminescente, se încorporează emițători α pentru activare.

b) *Energia acestei radiații* condiționează puterea de pătrundere și de ionizare. După cum se va arăta în unele din exemplele ce le vom da, precum și din unele lucruri amintite anterior, fie că se măsoară grosimi, fie că se inițiază reacții, energia sursei intră ca un parametru în tehnica respectivă.

c) *Timpul de înjumătățire* al izotopului constituie de asemenea un factor economic important. Cu cît va fi mai scurt, cu atît va trebui ca sursa să fie înlocuită mai des. Este cunoscut faptul că energia unei surse E este dată de expresia:

$$E = \int_0^t I' e^{-\lambda t} = I_0(1 - e^{-\lambda t})/\lambda$$

Se vede că energia emisă variază invers proporțional cu valoarea lui λ, constanta de dezintegrare, care este inversul timpului de înjumătățire. Acest fapt spus altfel, arată că cu cît o sursă are un timp de înjumătățire mai mare, cu atît energia emisă este mai mare și cu atît costul ei va fi mai scăzut.

d) *Activitatea specifică* este un alt factor important mai ales în cazul în care se cer surse foarte intense. Produșii de fisiune putînd fi preparați în stare foarte pură, oferă și din acest punct de vedere toate avantajele. Fenomenele de absorbție fac de asemenea ca sursele slabe să aibă un randament foarte scăzut.

În cazul utilizării radioelementelor ca trasori, se mai adaugă următoarele condiții:

1. Radioelementul să ofere posibilitatea introducerii lui în moleculă în locul dorit.

2. Să poată fi procurat în forma chimică convenabilă reacției care se urmărește cu acest trasor.

3. Doza necesară de trasor să nu influențeze din punct de vedere chimic reacția și să nu constituie ulterior un balast vătămător sănătății, fie datorită radiației, fie datorită toxicității.

Și aceste condiții sînt realizate ușor pentru cazul izotopilor produși în pilă.

În ceea ce privește posibilitățile introducerii trasorilor în moleculă în locurile interesante pentru urmărirea reacțiilor, trebuie menționat faptul că actualmente se realizează marcarea multiplă în moleculă, introducîndu-se, în cazul moleculelor organice, simultan, atomi marcați în mai mulți radicali ai moleculei. În acest fel se poate urmări comod, chiar de-a lungul unor reacții complicate, diferitele fracțiuni ale moleculei, implicit mersul liniei tehnologice.*)

Forma chimică convenabilă este o condiție esențială în cazul trasorilor. Ea trebuie să fie perfect determinată și proprie rolului pe care se urmărește a-l îndeplini radioelementul respectiv [26], [28], [12], [22], [23], [33].

Transformarea formei chimice primare în compusul dorit este o fază a drumului pe care-l parcurge izotopul de la pilă pînă la beneficiar. Acest lucru îl fac marii furnizori de izotopi. Unitățile care lucrează cu trasori nu-și mai prepară decît unii reactivi speciali care nu se găsesc în comerț. Acest fel de a privi lucrurile aduce o reducere a prețului de revenire prin scăderea cheltuielilor de exploatare, menținerea calității și îmbunătățirea continuă a conducerii procesului tehnologic de preparare fiind în același timp similar cu felul în care se privesc lucrurile în cazul reactivilor chimici obișnuiți.

Diluția la care se poate lucra cu un trasor este în general condiționată de următorii factori:

Activitatea specifică, eficacitatea detectorului de radiații, posibilitatea unei detectări prescrise a radiației.

Literatura de specialitate recentă arată că se pot detecta ușor 20 de impulsuri pe minut. Dacă luăm cazul P^{32} pur pentru a vedea pînă unde se poate merge cu diluția și cît este aceasta de primejdioasă se găsește în tabele că el are $2{,}9 \times 10^5$ curie pe gram ceea ce înseamnă $6{,}4 \times 10^{17}$ dezintegrări pe minut și gram. Deoarece după cum am mai spus, la această oră se pot detecta 20 de implusuri pe minut, cu ușurință, un calcul simplu ne arată că se poate detecta o cantitate de 10^{-16} g de P^{32}. Tehnicile moderne de măsurare fac astăzi ca influența fondului de radiații să fie exclusă și deci diluțiile cu care se poate lucra să fie apropiate de cele teoretice **).

O remarcă se impune: după ordinul de mărime al cifrelor prezentate, se vede că tehnicile cu izotopi depășesc de milioane de ori precizia și

---

*) Radioizotopii utilizați curent sînt H^2, H^3, C^{13}, C^{14}, N^{15}, P^{32}, S^{35}. În cazul urmăririi acestor reacții, mai înainte se puteau face numai unele ipoteze bazate pe date indirecte [39]

**) În cazul I^{131} și al H^3 se poate ajunge la diluții asemănătoare. În cazul C^{14} se poate ajunge la 10^{-12}. Teoretic, în aceste tehnici ar trebui să se țină seama și de „efectul izotopic" fenomen care apare ca o modificare a vitezelor de reacție. Din punct de vedere practic, el apare remarcabil numai la izotopii cu diferențe procentuale mari, cum ar fi cei de H_2. Acest „efect" poate fi urmărit pînă la C^{14}. În tehnologia chimică acest lucru prezintă un interes considerabil mai mic, datorită diluțiilor cu care se lucrează și datorită faptului că el nu influențează aspectul calitativ al reacțiilor.

sensibilitatea oricăror altor tehnici din chimia obișnuită, diluțiile la care se lucrează fiind sub limitele de toxicitate a celor mai toxice substanțe.

D. Cîteva exemple mai noi în legătură cu utilizarea izotopilor

1. **Polimerizarea clorurii de vinil.** Polimerizarea clorurii de vinil, în fază lichidă, s-a făcut cu ajutorul unei surse de Co^{60} (emițător γ) de 20 curie. Cu această ocazie s-au făcut și unele precizări în legătură cu fenomenul localizării radicalilor primari. Dilatometrele din fig. 1 se umplu cu monomer, care apoi se congelează sub vid.

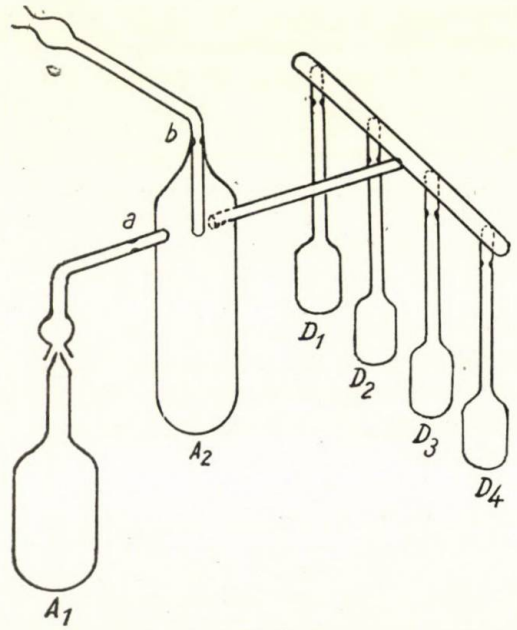


Fig. 1 Instalație experimentală pentru polimerizarea clorurii de vinil cu ajutorul radiației γ a Co^{60}

O încălzire ulterioară a monomerului în A_1 duce distilatul în A_2, avînd circa 5% pierderi antrenate de pompa de difuzie cu Hg conexată la instalație. În momentul în care distilarea menționată este terminată, aparatul se închide în punctele *a* și *b*. După ce se readuce instalația la temperatura obișnuită, aparatul se aduce în cîmpul de radiație al sursei radioactive. După o polimerizare de circa 10% monomerul se redistilează în dilatometrele D_1, D_2, D_3 și D_4. Această polimerizare se face pentru ca impuritățile inhibitoare să se elimine cu ocazia precipitării polimerului executate în această prepolimerizare. Se închid apoi dilatometrele, se introduc într-un termostat (19,5°C) și se așează sursa în preajma lor. Nivelul polimerului din dilatometre se citește regulat, urmărindu-se în acest fel mersul polimerizării. Urmează apoi o degazare a polimerului și o determinare a viscozității (25°C) în ciclohexanonă. Toate curbele (polimer, timp) au aspectul caracteristic al reacțiilor autocatalitice, cantitatea de polimer crescînd cu doza de radiații aplicată. Cercetările au dovedit că polimerizarea clorurii de vinil în fază lichidă arată aceleași caractere cinetice ca și polimerizarea făcută cu promotorii clasici. [16].

2. Polimerizarea etilenei. Încă de acum 30 de ani au existat încercări de a se iradia etilena cu ajutorul radiației α [24] la temperatură obișnuită și presiuni mici. Mult mai recente, încercările de a se găsi o tehnologie radiochimică s-au făcut cu ajutorul radiației γ.

După cum s-a mai arătat, absorbția radiației în materie duce la formare de ioni și molecule în stare de excitație. Efectele chimice ale absorției radiației de către materie sînt rezultante ale unor reacții caracteristice ale acestor ioni și molecule. După unii cercetători [13], [9], [25] reacțiile care se produc într-un gaz, ca rezultat al absorbției radiațiilor — pe scurt — sînt :

$$(1)\quad N\text{—}\vee\vee\rightarrow N^+ + {}^+\varepsilon$$

$$(2)\quad N\text{—}\vee\vee\rightarrow N^*$$

$$(3)\quad N^+ + \varepsilon \rightarrow [N]^*$$

$$(4)\quad N^+ + (b-1)\ N \rightarrow [bN]^+$$

$$(5)\quad [bN]^+ + \varepsilon \rightarrow N_b^*$$

$$(6)\quad N^* + N \rightarrow N + N$$

$$(7)\quad N^* \rightarrow r\ N_1$$

$$(8)\quad Ri + N \rightarrow Ri + 1$$

$$(9)\quad Ri + Rj \rightarrow M$$

Reacțiile (1) și (2) arată apariția de ioni și molecule excitate atunci cînd un foton de energie mare reacționează cu materia, ionii putînd să fie ori pozitivi, ori negativi. Relația (3) arată neutralizarea unui ion de către un electron termic cu apariția unei molecule în stare de excitație. În cazul etilenei, dacă energia pe care o posedă acum o moleculă va fi mai mare de 280 kcal/mol, va fi suficientă pentru a rupe o legătură. Relația (4) figurează unirea unui ion cu (*b*—1) molecule ale unui monomer. Relația (5) arată neutralizarea moleculei formate

cu un electron pentru a trece într-un radical liber, moleculă în stare excitată sau în stare stabilă. Relaţiile (6) şi (7) arată unele reacţii ale moleculelor excitate, fie pentru a da cu o moleculă stabilă două molecule stabile (6) fie

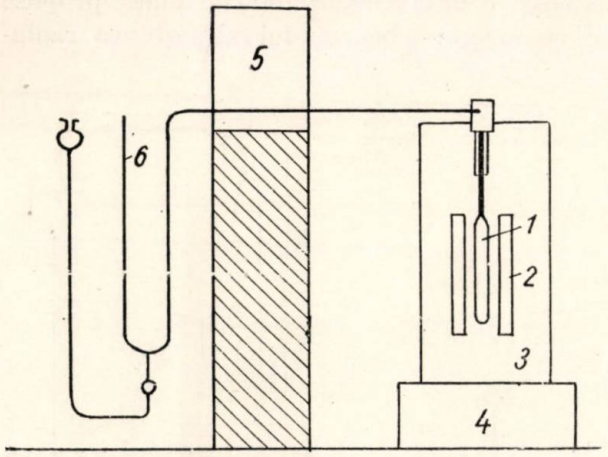


Fig.2 Instalaţie pentru polimerizarea etilenei în reactor de sticlă
1 — Reactor de sticlă; *2* — sursă de Co^{60}; *3* — paravan; *4* — fundaţie; *5* — zid de protecţie; *6* — manometru cu mercur; *7* — vas de nivel

pentru a trece într-un număr de radicali liberi. Relaţia (8) arată reacţia unui radical cu o moleculă stabilă, pentru a da radicali, iar (9) arată formarea din doi radicali liberi a unei molecule stabile.

Aparatura cu care s-a lucrat în faza experimentală este arătată în fig. 2 şi 3 [13].

Sursa radioactivă utilizată (Co^{60}) înconjoară reactorul de sticlă (diametrul circa 5 cm, lungi

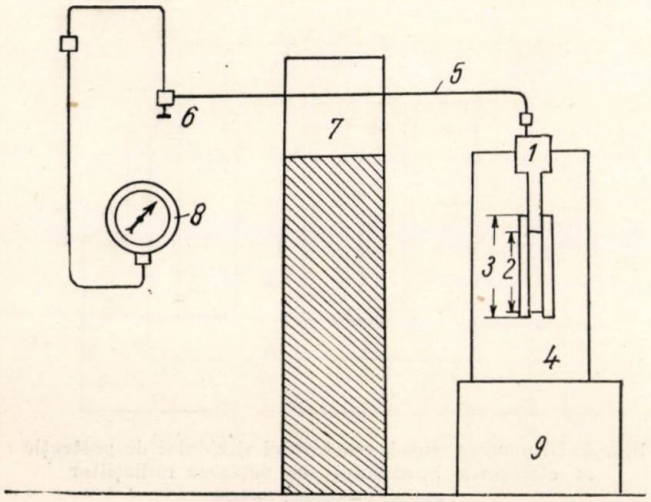


Fig. 3. Instalaţie pentru polimerizarea etilenei la presiune
1 — reactor de oţel inoxidabil; *2* — zona de reacţie; *3* — sursa de Co^{60}; *4* — paravan; *5* — ţeavă de oţel inoxidabil; *6* — ventil; *7* — zid de protecţie; *8* — manometru; *9* — fundaţie

mea circa 32 cm) din toate părţile. Sursa de cobalt este plasată în interiorul unui paravan de plumb aşezat pe un banc de oţel inoxidabil, totul fiind montat pe o fundaţie masivă. Instalaţia mai este protejată şi cu un perete de circa 1,5 m înălţime şi 20 cm grosime. Temperaturile la care s-a lucrat au fost cuprinse între 25° şi 237°C [35], [36], [13]. Încălzirea se face cu o rezistenţă electrică, iar controlul temperaturii cu ajutorul termocuplelor. Presiunile la care s-a lucrat au fost cuprinse între 0,5 şi 21 at. [35], [36], [13]. Sub 2 at s-a lucrat în reactoare de sticlă Pirex. Peste 2 at s-a lucrat în reactoare de oţel inoxidabil (fig. 3). La presiune, gradientul de temperatură longitudinal şi temperatura medie au fost controlate cu cinci termocuple (gradientul de temperatură a variat între o fracţiune de grad şi 8°C). Zona de reacţie se plasa în partea de jos a reactorului. Reactoru pentru presiune a fost strunjit dintr-o bară de oţel inoxidabil şi a fost probat iniţial la presiune timp de 14 zile cu etilenă, la temperatura camerii. Presiunea s-a măsurat cu aparate bazate pe tubul Bourdon. Dozele de radiaţii cu care s-a

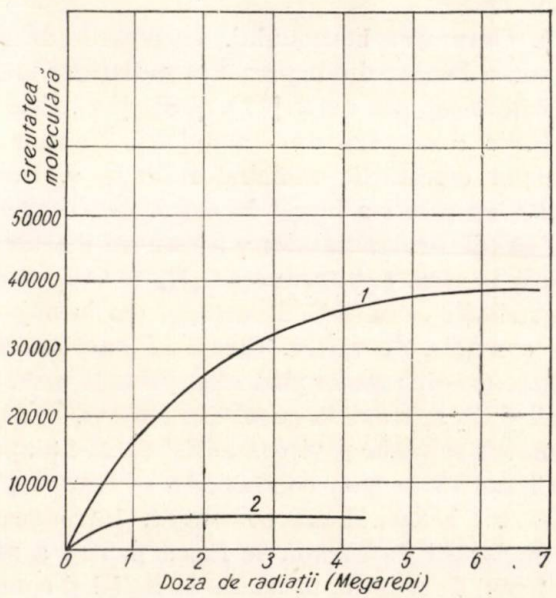


Fig. 4. Variaţia greutăţii moleculare cu doza de radiaţii folosită
1 — greutatea moleculară după viscozitatea în topitură; *2* — greutatea moleculară după viscozitatea în soluţie.

lucrat au fost 27-116 kilorepi/h [35], [36], [13]. La începutul fiecărui ciclu se face evacuarea gazelor pînă la o presiune mai mică de 1 mm Hg. Apoi se încălzeşte reactorul la temperatura de lucru. Urmează umplerea cu etilenă. S-au încercat diverse amestecuri, ca :

1) 97,7% etilenă, 0,23% bioxid de carbon, 0,07% etan,

2) 99,92% etilenă şi 0,08% CO_2 şi CH_4.

3) adaos de SO_2 la etilenă (în acest caz s-a obținut un copolimer cu doi compuși [36] etc.

Menționăm că oxigenul s-a arătat un puternic inhibitor [13].

Aspectul produsului final a variat între: lichid clar (s-a lucrat între 82 și 85 kilorepi/h 0,7—2,2 zile de iradiere la o temperatură de 3—400°C) și aspect ceros (s-a lucrat între 79 și 83 kiloerpi/h, 3-6 zile de iradiere și temperatură cuprinsă între 81° și 125°C). După cum se vede din datele sumar prezentate mai sus, factorii importanți pentru caracteristicile produsului final sînt: temperatura, doza de radiații și timpul de iradiere. Aceleeași date arată clar elasticitatea mare în lucru pe care o oferea metoda, produsele întinzîndu-se, în ceea ce permite proprietățile fizice, pe o gamă foarte întinsă. În fig. 4 dăm o curbă care arată variația greutății moleculare a polietilenei cu doza de radiație. Măsurile de protecție care trebuie luate sînt compensate de faptul că tehnicile utilizate sînt mai simple decît cele clasice și necesită investiții mai mici într-o aparatură mai simplă. Polimerii formați s-au dovedit a avea, în general, densitate și rezistență mecanică mai mare decît polietilena preparată pe căile clasice.

3. **Clorurarea benzenului.** Încercările de clorurare a benzenului în prezența radiațiilor ultraviolete încep din 1903 [17], [18], [14]. Cele cu radiația α datează din 1930 [10]. Ulterior au început cercetările utilizînd radiația γ. Instalațiile cu care s-a lucrat la clorurarea benzenului cu ajutorul radiațiilor γ aveau un reactor de sticlă în care se introducea C_6H_6 și CCl_4. Sursa de radiație avea Co^{60}. Reactorul era înconjurat de o manta de răcire. Clorul se barbota prin amestecul din reactor pînă cînd primele urme de HCl și Cl_2 apăreau în gazul din reactor. În acest moment se regla și viteza astfel ca să nu apară HCl sau Cl în gaz, conducîndu-se reacția pînă cînd tot benzenul era consumat. Introducerea tetraclorurii de carbon se făcea pentru a mări volumul de reacție, ușurîndu-se astfel și controlul temperaturii, CCl_4 acționînd în același timp și ca un solvent al produsului ieșit din reacție. La un reactor pentru conducerea continuă a procesului, concentrația în clor s-a respectat cu strictețe. Pentru a reduce efectul concentrației mici a benzenului în viteza de reacție, s-a utilizat un exces de benzen, care era reciclat în reactor*.

*) După unele date din literatură, viteza reacției este dată de următoarea relație: $r = KI^{\frac{1}{2}} [Cl]_2 \cdot [C_6H_6]$ unde r = viteza; K = constanta vitezei de reacție; I = intensitatea radiației; $[Cl_2]$ = concentrația în Cl_2 iar $[C_6H_6]$ = concentrația în benzen. K a fost determinat experimental pentru diverse temperaturi de reacție [36].

S-a lucrat cu doze de radiații de circa 100 kilorepi/h.

Reactorul pentru conducerea continuă a procesului are 7,5 cm diametru, fiind înconjurat de o manta de inox cu diametrul de 12,5 cm.

În fig. 5 dăm schema unei instalații propuse pentru clorurarea benzenului sub acțiunea radiației γ [36]. Benzenul lichid și clorul trec, sub 15 at, în reactorul construit din nichel. Fig. 6 arată un plan al camerii în care se adăpostește reactorul. Amestecul de C_6H_6 și $C_6H_6Cl_6$ și Cl_2 trec într-un recipient unde presiunea este redusă la 5 at. De aici se reciclează Cl_2 înapoi în instalație. Din acest evaporator, materialul merge la un evaporator de benzen cu apă caldă sau vapori, unde presiunea este redusă la 1 at. C_6H_6 este readus la presiunea de 15 at și reciclat în reactor. $C_6H_6Cl_6$ rămîne în ultimul evaporator

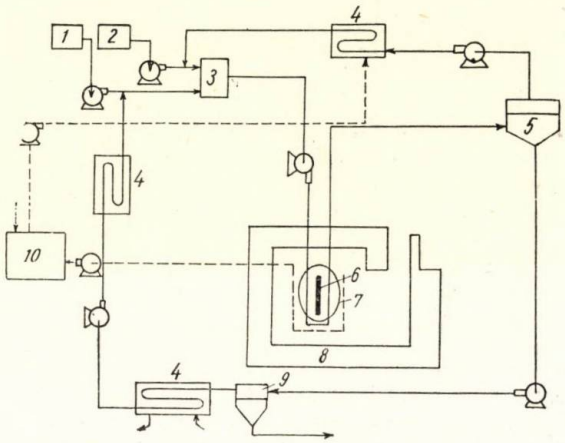


Fig. 5 Schema propusă a unei instalații pentru clorurarea benzenului

1 — rezervor cu benzen; *2* — rezervor cu clor; *3* — vas de amestecare; *4* — condensator; *5* — vaporizator de clor; *6* — sursă de Co^{60}; *7* — reactor; *8* — zid protector contra radiațiilor; *9* — evaporator de benzen; *10* — răcitor.

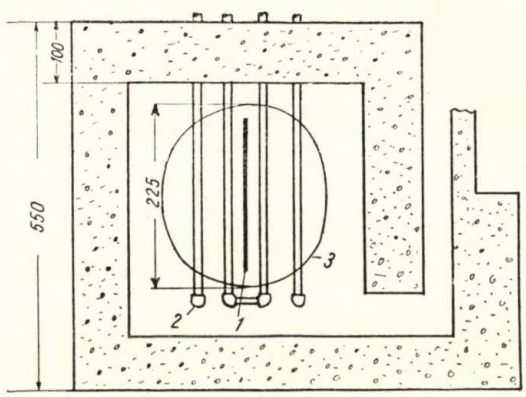


Fig. 6 Dispunerea sursei, reactorului și zidului de protecție la clorurarea benzenului sub acțiunea radiațiilor

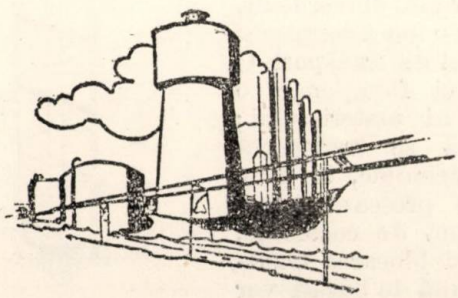
1—sursa; 2—reactor; 3—tanc

de unde este dus la purificare. Temperatura la care se conduce procesul continuu este de circa 40°C. Acest lucru pretinde o instalație de răcire deoarece reacția este exotermă. După cum arată fig. 7 răcirea reactorului se face de către Cl_2 și C_6H_6 care se reciclează.

Față de procedeele utilizînd radiațiile ultraviolete, procedeul utilizînd radiația γ s-a arătat mult mai puțin costisitor.

Bibliografie

[1] *Martin J.*: Chem. and Eng. News, *33*; 14 apr. 1955
[2] *Tankwick, Vaugham*: J. A. Chem. Soc. *76* 5851, 1954
[3] *Gehman, Averbach*: J. of appl. Rad. and Izotopes, *1*, 12, 1956
[4] *Lindand S., Bardwoll*: J. Am. Chem. Soc. *48*, 2335, 1926
[5] *Sheppardand C. V. Burton*: J. Am. Chem. Soc., *68*, 1638, 1946
[6] *Whithead W., Goodman C.* și *Brager I.*: J. Chem. Phys. *48*, 184, 1951
[7] *Prevost A. - Burnas, Chapiro A., Cosins C., Lander Y., Margat M.*: Disc Farady Soc. *12*, 98, 1952
[8] *Lind S. C., Bardwell, D.C. Perry J. H.*: J. Am. Chem. Soc. *48*, 1556, 1926
[9] *Hirschfelder J. O., Taylor H. S.*: Chem. Phys, *6*, 783, 1938
[10] *Neiman M. B.*: Himicescaia Nauca i Promîșlennosti, nr. 1, 1956
[11] *Mc Donald C. C., Kahnet A, H. E. Guniing*: J. Chem. Phys. *23*. 532, 1955
[12] *Khan M. A., Norrison R. G. W. Porter G.*: Proc. Roy. Soc. London, 213 A, 312, 1953
[13] *Hayward J. H. Bretton R.*: Nucl. Engng. Partea III, vol. 50, nr. 13, 1954
[14] *Allye H.*: J. Am. Chem. Soc. *52*, 2743, 1930
[15] *Henley E.*: Nucl. Engng, partea III, vol. 50 nr. 13, 1954
[16] *Slator A.*: Z. Physik. Chem. *45*, 450, 1913
[17] *Gunther*: Chem. and Ind. *65*, 44, 1946
[18] *Luther and Goldberg*: Z. Physik. Chem. *56*, 43, 1906
[19] *Alimarin I. P.* ș. a.: Himiceskaia Nauca i Promîșlenosti, nr. 1, 1956
[20] *Nicolaiev A. V.*: Jurnal Neorganiceskoi Himii, nr. 6,1956
[21] *Bloh G.A.* și alții: Vestnik Electropromîșlennosti, nr. 6 1956
[22] *Schrädz, Libby*: J. Am. Chem. Soc. *76*, 3100, 1954
[23] *Wolf, Anderson*: J. Am. Chem. Soc. *77*, 1608, 1955
[24] *Eyring H, Hirschfelder J. O., Taylor N. S.*: J. Chem. Phys. *4*, 479, 1936
[25] *Chepiro A.*: J. Chem. et phys. Chim. biot. *53*, 6 iunie 1956
[26] *Aebersold P. C.*: P/308 (S.U.A.) Geneva (aug. 1955)
[27] *Suzne K*: P/1039 (Japon) Geneva (aug. 1955)
[28] *Fischer C.*: P/330 (France) Geneva (aug. 1955) dt
[29] *Kartik B.*: P/914 (Autriche) Geneva (aug. 1955)
[30] *Eddy C. E.*: P/985 (Australia) Geneva (aug. 1955)
[31] *Hilt W. S., Villar G. E.*: P/1088 (Uruguay) Geneva (aug. 1955)
[32] * * *: vol. XIV Geneva (aug. 1955) L'utilisation de l'energie atomique à des fins pacifiques.
[33] *Catch J. R., Evans C. C.*: P/396 (Anglia) Geneva (aug. 1955)
[34] * * *: AECU—1673 Technical Inf. Serv. Oak Ridge Tennessee 1951, „Industrial uses of Radioactive Fission Products
[35] * * *: COO—198 T.I.S. Oak Ridge Tennesee 1954 (martie) Utilisation of the Gross Fission Products.
[36] * * *: AECU — 2981 T.S.I. Oak Ridge Tenensee 1954 (dec.) Utilisation of the Gross Fission products.
[37] * * *: Science, *103*, 2685, 1946
[38] *Fukushima, Kritchevsky, Eidinoff, Gabeghller*: J. Am. Chem. Soc. *74*. 487, 1952
[39] *Brester J. S. E.*: Elementele radioactive, Ed. II, Moscova 1952
[40] *Hahn J. O.*: New Atoms, N.Y. 1950
[41] * * *: Nuclear Engineering, partea I, vol. 50 Nr. 11, 1954
[42] *Bruca F. R., Fletscher, Hyman, H. H. Katz J. J.*: Process Chemistry, vol. I, Londra, 1956
[43] *Hurst R., Mc Lain S*: Technologie and Engineering vol. I, Londra, N. Y., 1956
[44] ** *: A.E.R.E. I/R 1033
[45] * * *: A.E.R.E. I/R 1216, 1953
[46 * * *:A.E.R.E. Inf. Bib. F. 76. 1951
[47] *Friedlander, Kennedy*: Introduction Radiochem N. Y. 1951
[48] *Burton*: Ann. Rev. Phys. Chem. *1*, 113, 1950
[49] *Calchins C. D., Poboreskin M.*: Nuclear Engineering, Part. I vol. 50 nr. 11, 1954.



CALCULUL ŞI CONSTRUCŢIA TRANSPORTOARELOR ELICOIDALE

Ing. D. POPPER

TRANSPORTOARELE elicoidale fac parte din grupa maşinilor de transport continuu. Ele se împart în două categorii :

1. Transportoare elicoidale închise (cu melc) destinate transportării materialelor vărsate ca : grăunţe, ciment, cărbune, nisip, pietriş, sodă calcinată etc.

2. Transportoare elicoidale deschise destinate transportului sarcinilor individuale ca : lăzi, saci etc.

Transportoarele elicoidale închise, despre care tratează articolul de faţă, pot fi : orizontale, uşor înclinate (cu un unghi maxim de 15—20° faţă de orizontală, înclinate cu un unghi pînă la 45°) şi verticale. Calculul acestor transportoare este foarte asemănător, construcţia lor deosebindu-se însă uneori destul de mult. Materialele ce se prezintă sub formă de granule mici se vor transporta în condiţii mai bune decît materialul pulverulent, deoarece acesta se presează într-o masă compactă ce va îmbîcsi jgheabul sau tubul de transport. O mare importanţă asupra bunei funcţionări o are şi gradul de umiditate al materialului ; astfel, soda calcinată uscată se transportă mai bine cu transportoare elicoidale, în timp ce soda calcinată umedă se presează într-o masă compactă sau sub formă de cocoloaşe, ceea ce poate produce chiar şi blocarea transportorului. Materialele sub formă de bucăţi vor fi de asemenea transportate cu destulă uşurinţă cu condiţia satisfacerii relaţiei :

$$\frac{D}{a} = 10—12 ;$$

în care :

D este diametrul elicei şi a este dimensiunea celor mai mari bucăţi ce alcătuiesc pînă la 80% din materialul transportat.

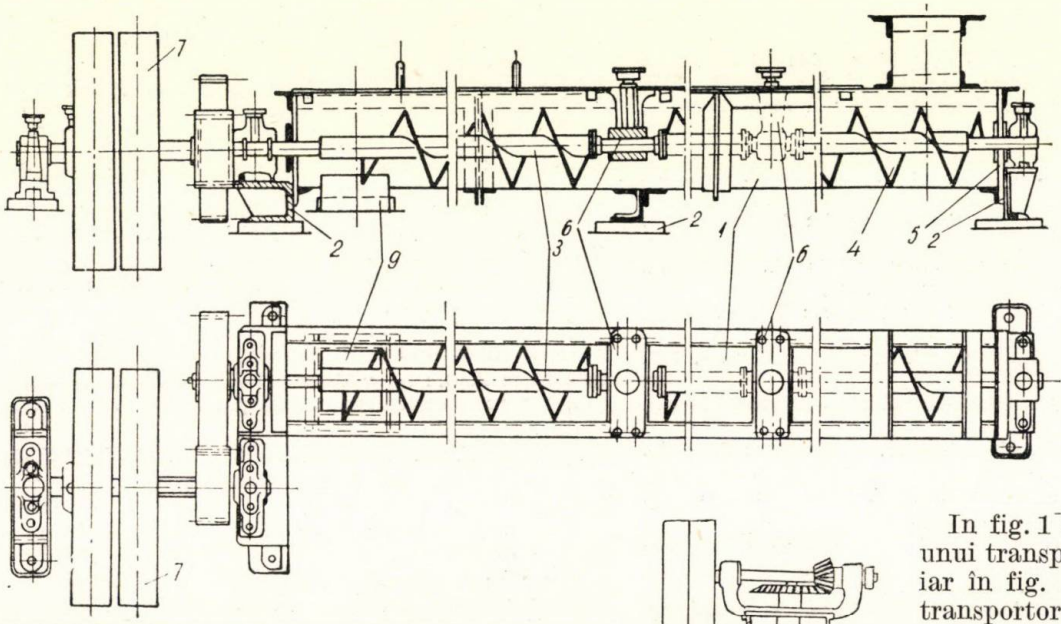


Fig. 1 Transportor elicoidal orizontal

Elementele lui sînt : jgheabul fix *1*-sprijinit pe suporţii *2*—axul *3*—cu spirale elicoidale fixate de el *4*—lagărele de capăt *5*—lagărele intermediare suspendate *6*—dispozitivul de acţionare *7*—gura de încărcare şi descărcare *8*—prevăzute uneori cu şibere de reglaj *9*.

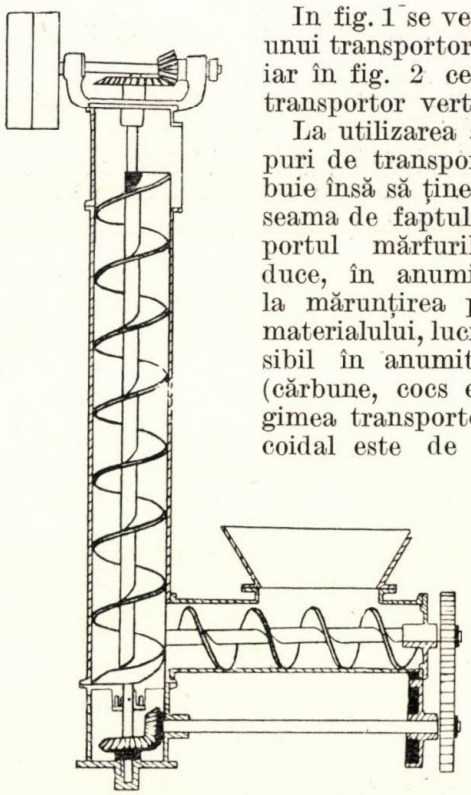


Fig. 2 Transportor elicoidal vertical

In fig. 1 se vede schema unui transportor orizontal, iar în fig. 2 cea a unui transportor vertical.

La utilizarea acestor tipuri de transportoare trebuie însă să ţinem neparat seama de faptul că transportul mărfurilor poate duce, în anumite cazuri, la mărunţirea parţială a materialului, lucru inadmisibil în anumite situaţii (cărbune, cocs etc). Lungimea transportorului elicoidal este de obicei de 30—40 m atingînd rareori 60 m. Avantajele principale ale transportoarelor elicoi dale sînt : posibilitatea transportării materialelor într-un

jgheab sau tub închis (lucru foarte important în cazul materialelor pulveriforme); dimensiunile de gabarit relativ mici; construcție simplă; ieftinătate a construcției; posibilitatea transportării de materiale fierbinți în anumite limite; posibilitatea încărcării și descărcării în orice punct al transportorului.

Dezavantajele principale ale transportoarelor elicoidale sînt: consumul specific mare de energie necesară pentru transport (de două ori mai mare decît a transportoarelor cu racleți, de cinci ori mai mare decît a transportorului inerțial, cu jgheab oscilant și de opt ori mai mare decît a transportorului cu bandă); viteza relativ mică de deplasare a materialului; mărunțirea și fărîmițarea materialului prin frecarea între pereții jgheabului și organele purtătoare; necesitatea unei alimentări uniforme pentru evitarea înțepenirii materialului în jgheab, accident ce se produce în special în cazul deplasării materialelor lipicioase sau cleioase.

I. Calculul transportoarelor elicoidale

Elementele de calcul ale transportoarelor elicoidale sînt:

a. *Diametrul elicei.* Formula generală de calcul este:

$$Q = 60 \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot S \cdot n \cdot \gamma \cdot \psi$$

în care:

Q este debitul transportorului, în t/h,

S — pasul melcului, în m. Valoarea lui S este în general dependentă de D. Pentru transportoarele orizontale raportul $= \frac{S}{D} =$ 0,8 — 1. În cazul cînd bucățile de material sînt mari, cînd încărcătura supusă mișcării se deplasează greu sau avem de a face cu transportoare elicoidale înclinate cu mai mult de 8° față de orizontală, raportul $\frac{S}{D}$ poate scădea pînă la valoarea de 0,5. În condiții deosebit de grele valoarea raportului poate scădea pînă la 0,25;

n — turația axului, în rot/min.

Funcționarea normală a transportoarelor elicoidale este condiționată în mare măsură de alegerea unei turații adecuate. Practica exploatării a stabilit că depășirea turației optime atrage după sine intensificarea amestecării și fărîmițării materialelor, un consum de energie suplimentar, o uzură a lagărelor, deformații nedorite în piese și o micșorare a productivității. Turația este condiționată în primul rînd de natura materialelor ce urmează a fi transportate precum și de diametrul elicei. În tabela 1 se arată valorile indicate de literatură. Turația se mai poate calcula și cu ajutorul formulei:

$$n = \frac{K}{\sqrt{D}} \text{ rot/min.}$$

Tabela 1

Turațiile maxime ale transportoarelor elicoidale, în funcție de diametrele lor și de tipul materialelor transportate

Tipul materialului	Diametrul elicei, în mm					
	150	200	300	400	500	600
	rot/min					
Materiale ușoare fără proprietăți de uzură prin frecare, praf de cărbune, grafit, etc.)	190	150	118	95	95	75
Materiale grele, care nu uzează sau care uzează puțin jgheaburile prin frecare (cărbune de piatră, sare)	118	95	75	75	60	60
Materiale grele și care uzează jgheaburile (ciment, nisip, etc) .	95	75	48	48	38	38

În formula precedentă K este un coeficient ce depinde de material. Pentru materialul ușor și puțin abraziv, $K = 60$; pentru materialul greu și puțin abraziv, $K = 45$; pentru materialul greu și puternic abraziv, $K = 30$.

γ — greutatea specifică a materialului, în t/m³.

ψ — coeficientul de umplere a jgheabului.

Valoarea lui ψ se poate lua din tabela 2 sau din tabela 3. Depășirea valorilor arătate mai sus, pentru alegerea coeficientului de umplere constituie cauza formării dopurilor, din particulele încărcăturii, transportate în punctele în care se află lagărele suspendate; elicea nu mai împinge înainte materialul din cauză că ea este întreruptă pe acea porțiune, iar corpul lagărelor micșorează parțial spațiul interior al jgheabului.

D — diametrul elicei, în metri.

Tabela 2

Coeficienții de exploatare a transportoarelor elicoidale

Tipul materialelor transportate	Coeficientul de umplere a jgheabului ψ	Turația axului în rot/min n
Produsele măcinării, neabrazive și semiabrazive (praf de cărbune, var, făină, grafit)	0,45—0,30	50—120
Produsele măcinării, abrazive (cenușă uscată, ciment, ipsos)	0,35—0,25	50—120
Granuloase, neabrazive și semiabrazive (cereale, turbă) .	0,40—0,30	50—120
Granuloase abrazive (nisip, pămînt pentru forme, zgure)	0,30—0,25	50—100
Formate din bucăți mici avînd mărimea maximă 60 mm, neabrazive și semiabrazive (cărbune ovoid, roci calcaroase)	0,40—0,25	50—100
Idem, abrazive (pietriș, gresie)	0,30—0,25	50—100
Granulație mijlocie, mărimea maximă 60 mm neabrazive și semiabrazive (cărbune, var)	0,40—0,25	50—100
Idem abrazive (argilă uscată, sulf)	0,30—0,25	40—80
Lipicioase (zahăr umed) . . .	0,40—0,20	20—60
Păstoase (lapte de ciment, aluat de făină)	0,40—0,20	20—60
Materiale care se compactizează și se coc (argilă umedă) . .	0,40—0,20	20—60
Substanțe fibroase (floconoase, fibre de turbă, chimicale)	0,30—0,25	20—60

În cazul transportoarelor orizontale, avînd toate elementele, valoarea lui D reiese din formula:

$$D = \sqrt[3]{\frac{Q}{47 \cdot n \cdot \psi \cdot \gamma \cdot \frac{S}{D}}}\ m.$$

În cazul transportoarelor înclinate, formula generală de calcul al debitului se modifică după cum urmează:

$$Q = 60 \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot S \cdot n \cdot \gamma \cdot \psi \cdot K_1$$

Tabela 3

Valorile coeficienţilor ψ şi W

Tipul materialelor transportate		Coeficientul de umplere al jgheabului φ	Coeficientul de rezistenţă la înaintare W
Materiale care nu uzează jgheabul prin frecare	Produse grăunţoase	0,45	1,2
	Rumeguş de lemn . .	0,45	1,2
	Praf de cărbune . . .	0,45	1,2
Materiale cu efect slab de uzură a jgheabului	Cărbune de piatră .	0,4—0,3	2,5
	Sare de bucătărie . .	0,3	2,5
	Turbă	0,4—0,3	2,5
Materiale care uzează jgheaburile	Pietriş	0,3	3,2
	Nisip	0,3—0,25	3,2
	Ciment	0,25	3,2
	Gips	0,25	4
	Lut uscat	0,3	4
	Lut umed	0,3—0,2	4
	Pămînt de turnăt. . .	0,3—0,25	4
	Cenuşă	1,125	4
	Minereu metalic . . .	0,25	4

În această formulă K_1 este un coeficient ce ţine seama de mişcarea debitului transportorului atunci cînd mişcarea are loc sub un unghi înclinat faţă de orizontală, micşorare ce este datorită alunecării parţiale a materialului în jos, pe fundul înclinat al jgheabului sau tubului. Valorile coeficientului K_1, în funcţie de unghiul de înclinare al transportorului faţă de orizontală sînt:

α	K_1	α	K_1
0°	1	15°	0,7
5°	0,9	20°	0,65
10°	0,8	45°	0,45—0,50

Valorile coeficienţilor formulelor anterioare nu ţin seama de caracteristicile specifice ale transportoarelor la care organul activ, elicea, este înlocuită cu palete sau piese fasonate. În aceste cazuri, rezultatele calculului trebuie verificate prin practica exploatării.

b. *Puterea motorului.* La calculul energiei necesare acţionării transportorului trebuie să se ţină seama de: frecarea materialului de jgheab sau tub; frecarea materialului de elicea transportorului; frecarea în lagărele intermediare şi cele de capăt; rezistenţa produsă de aglomerarea materialului în dreptul lagărelor intermediare, pe lungimea cărora suprafaţa elicoidală prezintă o discontinuitate, precum şi de rezistenţa ce se datoreşte amestecării şi fărîmiţării materialului în timpul deplasării; rezistenţa în mecanismul de acţionare (reductor, roţi dinţate etc).

Formula generală de calcul este:

$$N = \frac{Q}{270}\ (W \cdot I \pm H)$$

în care:

N este puterea necesară la arborele transportorului, în CP;
Q — debitul transportorului, în t/m³;
W — coeficientul de rezistenţă la înaintare al materialului din jgheab, determinat experimental şi arătat în tabela 3;
L — lungimea transportorului, în m;
H — înălţimea de ridicare a sarcinii, (pentru transportoarele înclinate) în m. Se va lua + la ridicarea sarcinei şi — la coborîrea ei.

Pentru transportoarele înclinate se poate utiliza formula:

$$N = \frac{QL}{300}\left(\frac{\sin \alpha}{0{,}9} + \cos \alpha \cdot W\right) \text{ kW}.$$

în care

α este unghiul de înclinare al transportorului faţă de orizontală.

Formula anterioară este valabilă pentru un randament al transmisiei de 0,8. Pentru alt randament formula se va corecta în consecinţă. Puterea electromotorului necesar va fi:

$$N_n = \frac{N}{\eta}\ \text{CP},$$

în care η este randamentul mecanismului de acţionare ce variază între 0,6—0,85.

În fig. 3 este arătată o diagramă de calcul a tuturor elementelor transportoarelor elicoidale.

În diagramele arătate în figurile 4*a*, 4*b*, 4*c* şi 4*d* se pot extrage datele pentru alegerea valorii lui n (numărul de rotaţii/minut).

În aceste tabele materialele sînt împărţite în patru categorii după cum urmează:

Clasa a: materiale uşoare, neabrazive şi curgătoare, coeficient de umplere = 0,45 (grăunţe uscate, cărbune pulverizat, orez, malţ, etc).

Clasa b: materiale neabrazive, greutate medie, particule mărunte sau grăunţe mici, coeficient de umplere = 0,38 (alune, boabe de cacao, boabe de cafea, cărbune sfărîmat, calcar hidratat).

Clasa c: materiale semiabrazive sau neabrazive în blocuri mici (piatră de var, borax,

azbest, sare, zahăr rafinat, lapte praf). Coeficient de umplere = 0,31.

Clasa d: materiale abrazive și semiabrazive în bucăți mici, coeficient de umplere = 0,25

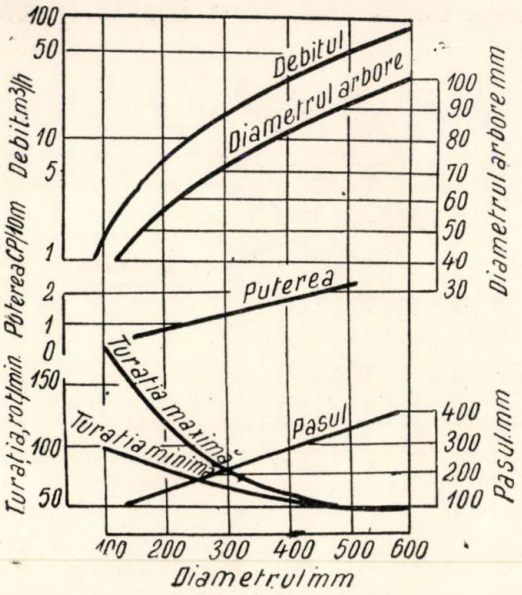


Fig. 3 Diagrama de calcul a transportoarelor elicoidale

(bauxită, ciment, gips, oxid de zinc, nisip uscat, fosfați, fluospat, sulfuri, argilă sfărîmată, zahăr brut).

II Construcția transportoarelor elicoidale

Părțile constructive ale unui transportor elicoidal orizontal sînt arătate în fig. 1.

Elicele transportorului vor împinge încărcătura intrată prin gura de alimentare, de-a lungul transportorului așa cum se mișcă de-a lungul șurubului o piuliță împiedicată să se rotească; încărcătura nu se poate roti din cauza greutății proprii și a frecării de pereții jgheabului. În locurile de fixare a lagărelor intermediare, înaintarea încărcăturii este determinată de straturile din urmă aflate în mișcare.

Construcția transportoarelor elicoidale poate permite deplasarea materialelor nu numai în linie dreaptă, ci și în linie frîntă, pînă la 90°. Ambele melcuri au un mecanism de acționare comun. De asemenea, încărcarea transportorului se poate face în orice loc, sau chiar prin mai multe guri. Unele transportoare permit încărcarea prin mijloc și descărcarea la capete, prin inversarea modului de execuție a spirelor elicei.

Descrierea elementelor constitutive. Jgheabul. Este piesa care suportă greutatea celorlalte elemente; de el se fixează lagărele intermediare, pereții frontali, gurile de încărcare și descărcare precum și suporții transportorului. Este executat din tablă de oțel, îndeobște, grosimea acesteia fiind de 2—6 mm, lucru condiționat de materialul transportat; cu cît materialul este mai abraziv cu atît tabla este mai groasă. În partea inferioară vezi fig. 4, unde jgheabul are forma unui semicerc concentric cu axul, între jgheab și ax se lasă un joc de 3—10 mm. Acest joc este vătămător pentru încărcătură deoarece favorizează înțepenirea materialelor în bucăți și formarea unor straturi imobile, în cazul încărcăturilor pulverulente.

De asemenea, prinderea bucăților între jgheab și muchea exterioară a elicei duce la ruperea sau uzura rapidă, respectiv la un consum ridicat de energie motrică. Jocul trebuie totuși lăsat daoarece executarea și montarea unui transportor elicoidal cu un joc prea mic prezintă dificultăți. În cazuri speciale, respectiv pentru transportul încărcăturilor foarte abrazive sau încălzite la temperaturi de peste 200°C, se folosesc jgheaburi turnate din fontă. Se mai utilizează rare ori, jgheaburi de lemn placate în interior cu tablă de oțel sau jgheaburi combinate cu fundul rotund din oțel și margini de lemn.

Pentru comoditatea construirii transportorului și montării lui, jgheaburile se confecționează din tronsoane lungi de 2—4,5 m ce se unesc între ele cu flanșe de oțel, executate de obicei din corniere îndoite. Pentru transportul materialelor corosive, fapt des întîlnit în industria chimică, jgheaburile se vor confecționa sau proteja cu materiale rezistente la agentul corosiv respectiv. De ex: pentru transportul clorurii de var se folosește oțel crom-nichel-molibden; pentru leșii sodice se folosește fontă cu nichel; pentru transportul cenușii de pirită se folosește oțel inoxidabil. De asemenea, pentru cazul degajării de gaze nocive, jgheabul se poate bachelitiza. Între jgheaburi se pun de obicei garnituri din carton, clingherit sau pîslă, tăiate după forma cornierului, pentru etanșare.

Jgheabul este prevăzut la partea superioară, în exterior cu cîte un cornier (sau profil U) pe toată lungimea sa pentru asigurarea rigidității și pentru fixarea capacului. Jgheaburile transportoarelor se acoperă cu capace de tablă groase de 1—3 mm, și au rostul de a evita prăfuirea încăperii respective. Aceste capace se fixează de suporții longitudinali fie cu ajutorul șuruburilor de strîngere, fig. 5, *a*, fie cu ajutorul unor cleme, fig. 5,*b*, fie cu ajutorul buloanelor, fig. 5,*c*. În cazul cînd sînt necesare deschideri repetate, capacele se așează cu marginile îndoite în jos în îmbucăturile longitudinale ale jgheabului, fig. 5.*d*. Între jgheab și capac se așează de obicei garnituri pentru etanșare.

La transportoarele elicoidale înclinate cu peste 15—20° față de orizontale, inclusiv la cele verticale, construcția jgheaburilor se modifică devenind complet circulare, în formă de tub. Ele se pot confecționa din țeavă de oțel, prelucrîndu-se eventual în interior. Asamblarea tronsoanelor, ce au o lungime identică, se execută cu flanșe rotunde și șuruburi ca în cazul vaselor de presiune. Capacele, precum și

suporţii longitudinali, sînt eliminaţi, tubul fiind însă prevăzut din loc în loc cu guri de vizitare.

Axul cu spirele elicoidale. Transportoarele elicoidale se pot clasifica după numărul de spirale ale melcului în transportoare cu melc

Transportoarele cu suprafaţă elicoidală continuă se utilizează pentru transportul materialelor uscate, compuse din granule mărunte sau pulverulente. Transportoarele elicoidale cu suprafaţa de forma unei benzi înguste (panglici),

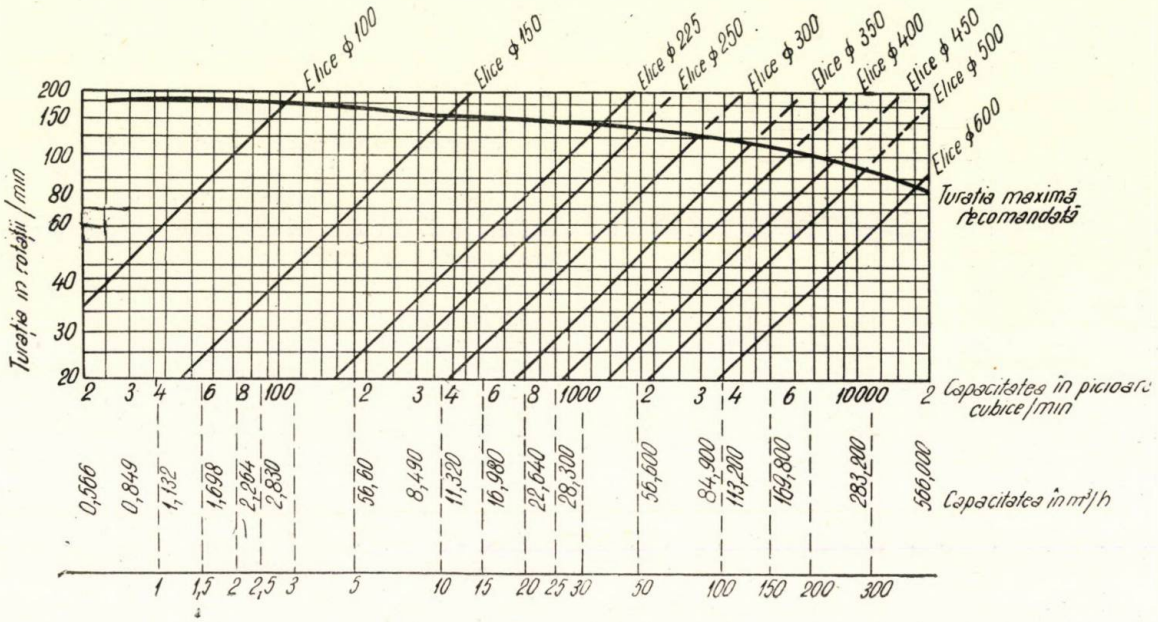


Fig. 4, *a* Clasa de material „A"

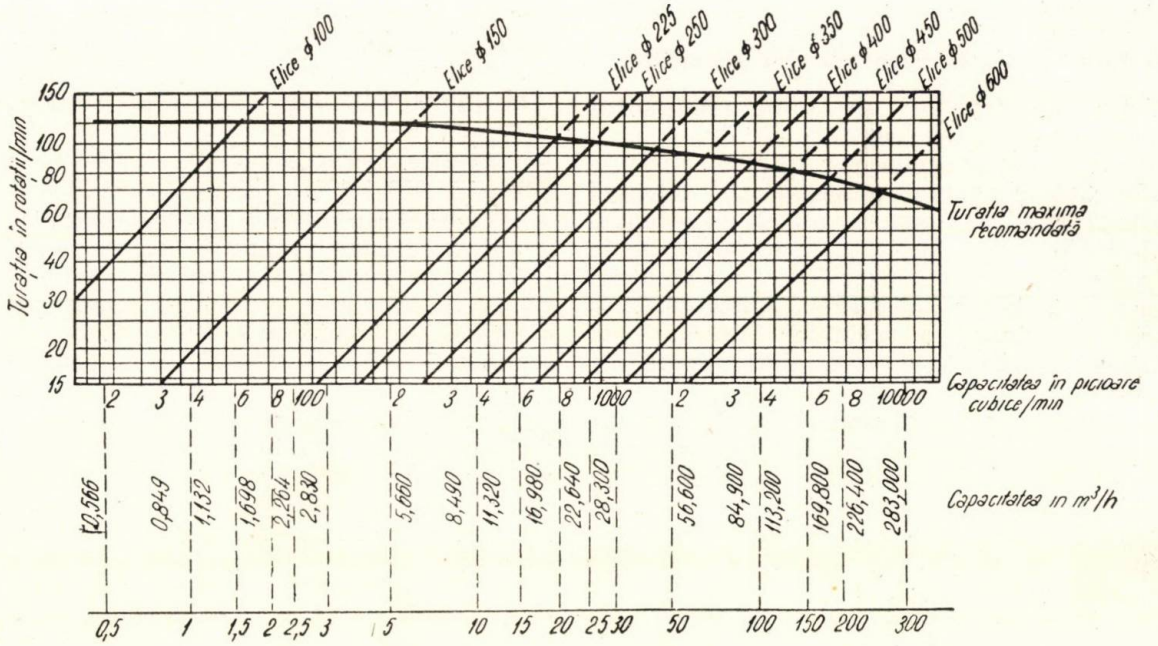


Fig. 4, *b* Clasa de material „B"

cu un început şi cu mai multe începuturi. După construcţia elicei, ele se clasifică în transportoare cu : suprafaţă elicoidală continuă, fig. 6, *a* şi *e*; suprafaţa în forma unei benzi înguste depărtate de arbore, fig. 6, *b*; palete separate, dispuse pe ax după linie elicoidală, fig. 6, *c*; cu palete şi fasonate, fig. 6, *d*.

fixate pe ax la o anumită distanţă se folosesc mai ales la transportul materialelor ce se înfundă uşor sau formează cocoloaşe. Ele nu se folosesc la transportoarele înclinate, deoarece ar permite scurgerea materialului. Transportoarele cu palete fasonate se folosesc pentru materialele ce se pot presa sau sfărîma. Elicea cu pasul mare

este folosită pentru direcțiile de deplasare orizontală sau pentru materiale ușor de deplasat. Elicea cu pas mic se utilizează la transportoare înclinate sau pentru materiale greu de deplasat. La transportoarele puternic înclinate se folosește suprafețe unindu-se între ele prin sudură sau nituire într-o elice continuă. Suprafețele elicei, la sfîrșitul secțiunii sînt supuse unei uzuri puternice, muchile tăind la fiecare rotire un strat din materialul transportat. Pentru evitarea

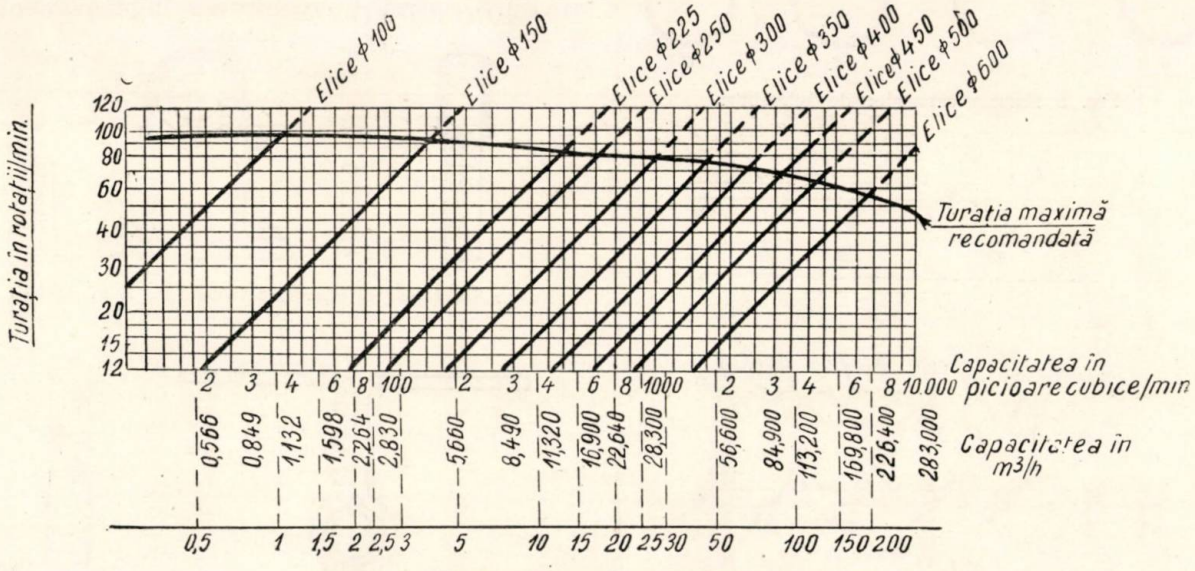


Fig. 4, *c* Clasa de material „C"

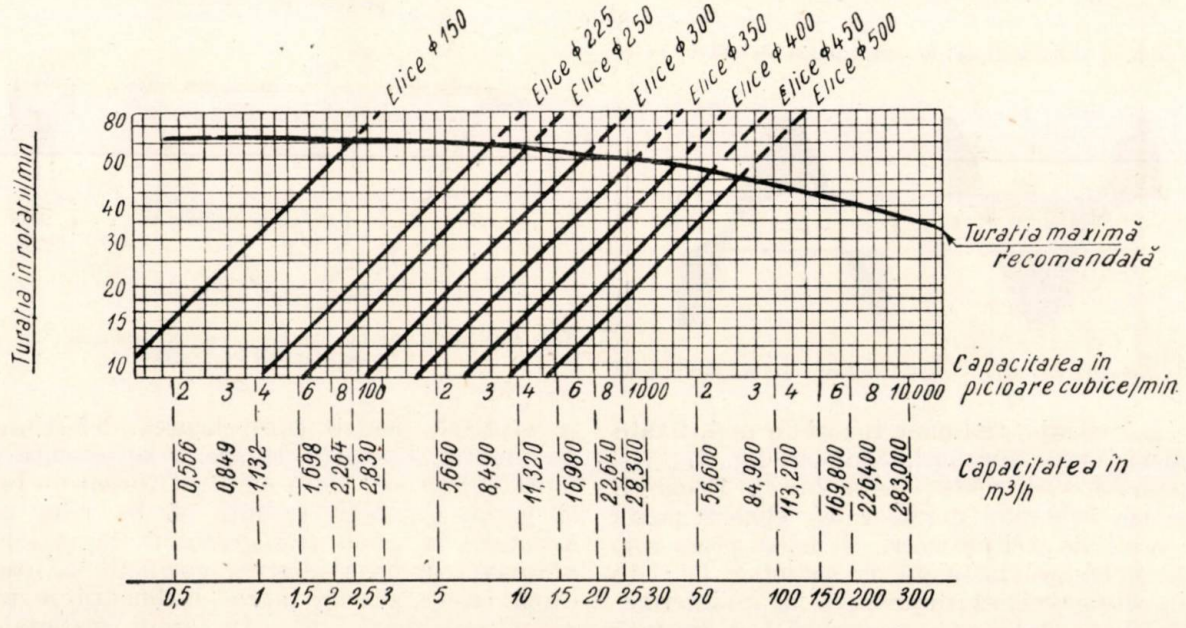


Fig. 4, *d* Clasa de material „D"

elicea cu un început și cu pas variabil (mai mic la început și mai mare pe parcurs). Uneori se cere ca materialul să fie dirijat de la capetele jgheabului spre centrul său, unde este descărcat. În acest caz se utilizează un melc avînd într-o parte spirele pe stînga, iar în cealaltă parte spirele pe dreapta. Suprafețele elicoidale se obțin de obicei prin presarea unei table de oțel de 3—7 mm, la cald sau rece, părțile acestor reparațiilor frecvente, aceste capete se întăresc prin încărcarea cu sudură a fișiei de metal sau prin fixarea unei fișii de oțel dur.

Arborii purtători ai elicei pot fi executați plini sau tubulari; cei din urmă prezintă avantajul unei greutăți mai mici, la o rezistență mecanică egală și mai multă comoditate la îmbinarea tronsoanelor. Dezavantajul lor îl prezintă diametrul exterior relativ mare, ce

duce la micşorarea secţiunii utile a transportorului. Asamblarea axelor se face cu ajutorul cuplajelor cu disc sau ghiare, sau, în cazul arbo-

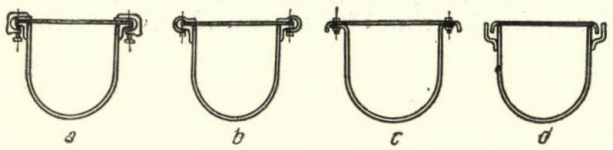


Fig. 5 Fixarea capacelor de jgheaburi

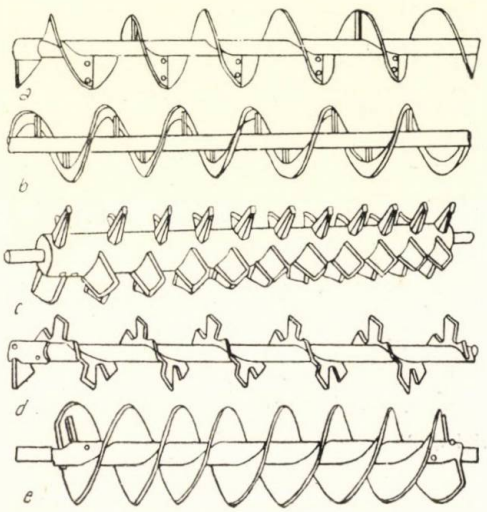


Fig. 6 Diferite tipuri de construcţie ale elicei

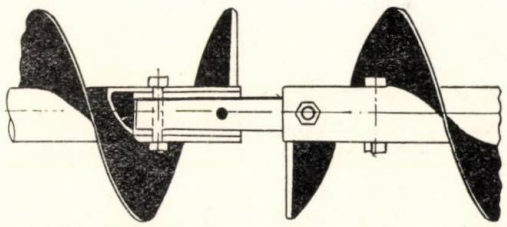


Fig. 7 Asamblarea axelor cu ajutorul fusurilor şi a şuruburilor

rilor goi cu ajutorul unor fusuri de oţel, fixate de arbori prin şuruburi, conform fig. 7.

Lagărele suspendate (intermediare). Deoarece lungimea arborelui purtător al elicelor poate atinge cîţiva zeci de metri, el nu se poate roti numai în lagărele instalate la capetele lui; de aceea este nevoie să se prevadă lagăre intermediare (suspendate) ce se montează la o distanţă de 2—4,5 m unul de celălalt. În locul unde se montează aceste lagăre se poate ivi o stagnare a materialului din jgheab, deoarece ele reduc secţiunea utilă a jgheabului şi în afară de aceasta spirele melcului se întrerup în dreptul locului de montare a lagărelor, ceea ce provoacă de asemenea o acumulare de material. După normele sovietice OST secţiunea utilă a jgheabului în zona lagărelor suspendate trebuie să fie de minimum 85% din secţiunea utilă a jgheabului. Pentru aceasta lagărele intermediare trebuie să aibe un diametru minim şi să fie cît mai scurte. De asemenea ele trebuie să prezinte o rigiditate cît mai mare atît în sens orizontal cît şi în sens vertical.

Lagărele se suspendă de obicei de rama longitudinală a jgheabului, fig. 8, *a* şi 8, *b*; lagărul din fig. 8, *c* permite o reglare a sa în plan orizontal

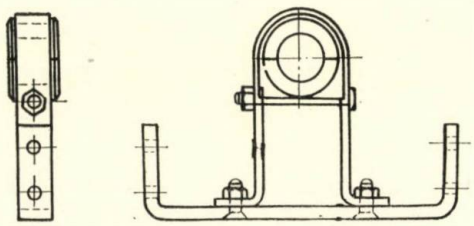


Fig. 8,*a* Lagăr intermediar fixat lateral pe jgheab

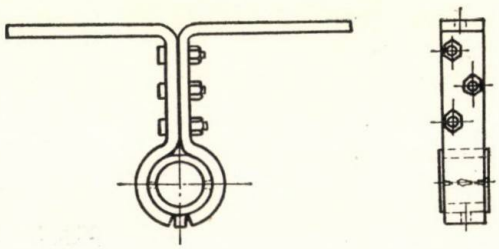


Fig. 8,*b* Lagăr intermediar fixat deasupra, pe rama longitudinală

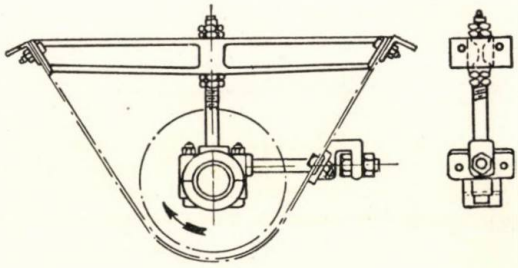


Fig. 8,*c* Lagăr intermediar ce permite deplasarea în plan orizontală şi verticală

şi vertical, pentru compensarea defecţiunilor de montaj. Cuzineţii lagărelor se execută din fontă, bronz sau fontă cu strat turnat de babit şi lemn. Cuzineţii trebuie să fie bine unşi, deoarece în cazul transportului de materiale abrazive, în lipsa ungerii, cuzineţii se uzează după cîteva zile de lucru. Rulmenţii se utilizează aci foarte rar. În cazul materialelor neunsuroase, cuzineţii trebuie bine etanşaţi pentru a nu permite intrarea materialelor; în cazul materialelor cu proprietăţi unguente, ca de exemplu negru de fum, cuzineţii nu vor fi unşi, ungerea făcîndu-se de către însăşi materialul ce are posibilitatea de a pătrunde în cuzineţi.

Lagărele de capăt. Sînt montate în pereţii de capăt (frontali) ce închid jgheabul la capete. La unul din capete se montează lagărul, iar la celălalt, în afară de lagăr se instalează şi capul de acţionare; de obicei la acesta din urmă

se montează un lagăr axial pentru preluarea eforturilor axiale.

Pereții frontali, opuși capului de acționare pot fi : ficși vezi fig. 9, turnați împreună cu

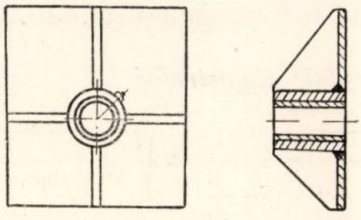


Fig. 9 Perete de capăt cu lagăr fix.

lagărul, demontabili alcătuiți din două jumătăți. Construcțiile moderne prevăd lagăre sudate conform figurii. Pereții frontali pe care se mon-

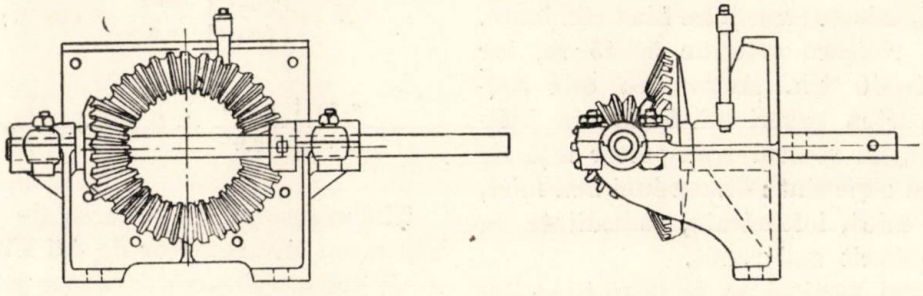


Fig. 10 Perete frontal pentru fixarea capului de acționare

tează capul de acționare, se aseamănă cu cei opuși numai că au fixați pe ei suporții pentru susținerea transmisiei. În fig. 10 este arătat un tip clasic de perete. Lagărele trebuie să aibe posibilitatea de a prelua atît eforturile radiale, cît și cele axiale ce sînt provocate de rezistența materialelor opuse sensului de înaintare. Aceste eforturi se preiau fie prin rulmenți, fie prin inele de fixare. În cazul transportoarelor înclinate, capul de acționare se așează de obicei în punctul cel mai ridicat, în direcția căruia se execută de obicei transportul. Această construcție prezintă avantajul că arborele va fi solicitat la tensiune, pe cînd în cazul fixării lagărelor axiale la capătul inferior, arborele va fi solicitat la flambaj, lucru de nedorit.

Acționarea transportorului, se face cu ajutorul unei transmisii de la un ax central de acționare sau pentru construcțiile moderne de către un electromotor individual. În fig. 11 este arătată o transmisie cu reductor. Ambele axe ale reductorului sînt cuplate cu axul electromotorului și al melcului prin intermediul unor cuplaje cu disc sau cu manșoane de cauciuc. Acest sistem de acționare este mai modern și dă un randament mai mare, o durabilitate mai mare și de obicei sînt mai economice în exploatare decît celelalte tipuri ce utilizează transmisii cu roți conice.

Gurile de încărcare și descărcare. Încărcătura ce trebuie transportată este adusă în jgheabul transportorului prin guri de încărcare fixate pe marginea superioară a jgheabului. Descărcarea materialului transportat se face prin gura de descărcare așezată la capătul opus, pe fundul jgheabului. Numărul gurilor de alimentare și descărcare variază după necesitățile tehnologice. Aceste guri sînt executate din tablă de oțel sau sînt turnate cu jgheabul și au o secțiune fie circulară, fie pătrată, fie dreptunghiulară. Ele sînt de obicei prevăzute cu șibere plane ce se închid și deschid manual, vezi fig. 12.

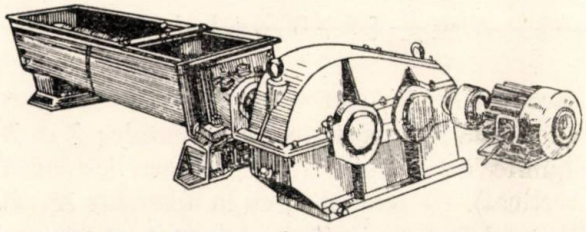


Fig. 11 Acționare cu reductor și electromotor

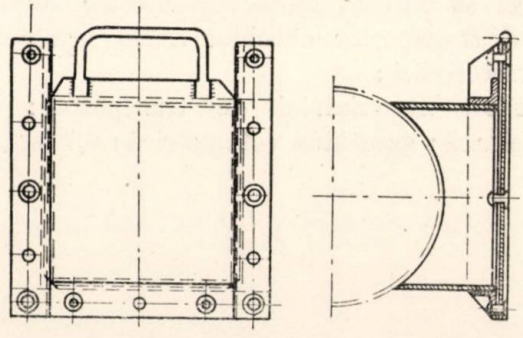


Fig. 12 Gură de descărcare cu șiber plan

Suporții transportorului se pot executa în diferite moduri, în funcție de locul de așezare.

Cei mai uzuali suporți sînt cei turnați din fontă, împreună cu jgheabul, sau cei executați din profile laminate și prinși de rama longitudinală a jgheabului. Pentru transportoarele suspendate se pot folosi console sau tiranți.

Transportorul elicoidal vertical, fig. 2, este compus dintr-un melc vertical ce se rotește cu o turație superioară unui melc orizontal echivalent, într-un tub rotund. Alimentarea acestui transportor se face cu ajutorul unui transportor orizontal ce are un mecanism de acționare comun cu cel vertical. Încărcătura (de obicei cereale, semințe, ciment) este trimisă în partea inferioară, în locul de îmbinare al celor două axe și se transportă la partea superioară pînă la orificiul de descărcare. Elicea transportorului poate fi suspendată sau sprijinită pe un lagăr axial, cele intermediare fiind eliminate. Înălțimea de ridicare este de 5—15 m, iar debitul de 4—40 t/h. Acționarea este așezată fie la partea superioară fie la cea inferioară. Avantajele acestui transportor față de elevatoarele cu cupe sînt: dimensiuni mai mici, greutate mai mică, ieftinătate, comoditate de manipulare, gabarit mai redus.

Turația axului vertical se ia între 40 — 120 rot/min după aceleași considerente ca la cel orizontal. Pasul elicei este cuprins între 0,25— —0,50 D. Coeficientul de umplere $\psi = 0,15$ 0,20. Puterea motorului se calculează cu formula

$$N = \frac{Q}{270}[H + W(L + L')] \text{ CP}$$

în care: Q; H; W, sînt notațiile corespunzătoare din formula transportoarelor orizontale; L și L' lungimile celor două transportoare (orizontal și vertical). De semnalat, că în acest caz $H = L$.

Exemplul numeric. Să se determine diametrul elicei și puterea motorului necesar acționării unui transportor elicoidal avînd următoarele caracteristici:

Felul materialului de transportat: sodă calcinată; greutatea volumetrică: 0,7 kg/dm^3; debit: 8 t/h; înclinație: 8°; turația axului: 80 rot/min.; lungimea de transport: 50 m. Vom utiliza $\frac{S}{D} = 0,7$; coeficientul de umplere (conf. tab. 2): $\psi = 0,30$; $K_1 = 0,85$; coeficientul de rezistență (conf. tab. 3) $W = 2,5$.

a) *Calculul diametrului*

$$D = \sqrt[3]{\frac{Q}{47 \cdot n \cdot \gamma \cdot \psi \cdot K_1 \cdot \frac{S}{D}}} = \sqrt[3]{\frac{8}{47 \cdot 80 \cdot 0,3 \cdot 0,7 \cdot 0,85 \cdot 0,7}} =$$

$$= \sqrt[3]{0,017} = 0,257 \text{ m}$$; vom utiliza diametrul normalizat, $D = 300$ mm.

b) *Calculul puterii motorului.* Vom utiliza formula:

$$N = \frac{Q \cdot L \cdot}{300}\left[\frac{\sin \alpha}{0,9} + \cos \alpha \cdot W\right] =$$

$$= \frac{8 \cdot 50}{300}\left[\frac{0,139}{0,9} + 0,990 \cdot 2,5\right] = 3,5 \text{ kW}.$$

Ținînd seama de puterea de pornire, vom utiliza un electromotor de 4,5 kW și 1500 rot/min; demultiplicarea se va face prin intermediul unui reductor de viteză de 4 kW, ce are raportul de demultiplicare 1: 18. Calculul celorlalte elemente ale transportorului (axe, pinioane, șuruburi, etc) se va face cu ajutorul formulelor clasice din rezistență.

Bibliografie

[1] *Spivakovski A. O.* și *Rudenko N. F.*: Mașini de ridicat și transportat Ed. tehnică 1953.

[2] *Berezin N. V.* și *Finkelstein G. H.*: Mașini de ridicat și transportat Maggiz, Moscova 1951.

[3] *Men S. A.*: Mașini și instalații de ridicat și transportat, I. D.T. 1951.

[4] * * *: Mașinostroenie vol. IX, Mașinrostroenieliteratur, Moscova 1950.

[5] *Perry J.*: Chemical Engineer's Handbook, Mc. Graw-Kill Pub. Comp. Londra 1950.

[6] *Nerosłavski I. B.*: Instalații de ridicat și transportat, Editura de stat pentru științele tehnice, Moscova 1950.

LUPTA IMPOTRIVA PRACTICILOR DĂUNĂTOARE

EM. OPRIȘAN

Intr-un articol recent apărut în coloanele acestei reviste, intitulat „Organizarea științifică a producției în industria chimică", tov. ing. A. Apostolide a arătat în linii mari, sarcinile care trebuie îndeplinite de fiecare verigă a aparatului de producție, analizînd în acest sens toate secțiunile planului tehnic-industrial și financiar al întreprinderii industriale.

Consider necesar a face unele completări la cele arătate în acel interesant articol — socotim interesant pentru că tov. ing. A. Apostolide prezintă rezolvarea problemelor tehnice privite sub aspectul lor economic. În felul acesta obiectivele organizării științifice a producției nu apar rupte de realități, ele fiind subordonate scopului principal de realizare a producției.

În practică, organizarea științifică a producției presupune în primul rînd o primă activitate care să scoată la iveală și să mobilizeze toate rezervele de care dispun verigile aparatului productiv și care, în mod hotărît, să înfrîngă o serie de „practici dăunătoare" care frînează dezvoltarea forțelor de producție.

„Practicile dăunătoare" ca aspecte ale „mersului de la sine" au ca efect o subordonare a forțelor de producție procesului de producție, care acceptă în mod pasiv această situație, în loc ca procesele de producție să fie subordonate forțelor de muncă.

Considerăm că una din posibilitățile ce pot înlătura practicile dăunătoare și care poate să contribuie la o organizare științifică a producției, este analiza indicilor de plan și ca urmare a acesteia, măsurile ce trebuie luate pentru folosirea rezervelor interne.

Premisa absolut necesară oricărei analize este cercetarea documentelor, întocmite în mod judicios și care să reflecte momentele de producție, indiferent dacă este vorba de loc de muncă, secție etc, sau ramură a economiei naționale.

Prin folosirea combinată a celor 3 forme de documente, tehnico-operative, statistice și contabile, se pot descoperi posibilitățile de mobilizare a rezervelor interne, care să ducă la îmbunătățirea corelațiilor ce trebuie să se stabilească între diferiții indicatori ai planului.

De o deosebită importanță în documentația folosită sînt evidențele tehnico-operative, pentru că ele reflectă fenomenele chiar la locul de muncă, în momentul cînd s-au produs.

Slaba preocupare în ceea ce privește întocmirea acestora, uneori chiar lipsa lor, are consecințe negative asupra unei organizări științifice a procesului de producție, întrucît faptele fiind denaturate, sau necunoscute, activitatea este dusă la întîmplare, avînd deci caracterul hazardului.

În cele ce urmează vom da cîteva exemple de „practici dăunătoare" în întocmirea evidențelor tehnico-operative, care au efect negativ în realizarea producției și care pot fi înlăturate numai printr-o organizare științifică a producției.

a) *Cu ocazia sosirii unui transport de materii prime* în întreprindere este absolut necesar, să se procedeze la recepționarea cantitativă și calitativă. Dacă acest lucru nu are loc, iar documentele de recepție se întocmesc formal după trecere abia de cîteva zile (deși forma aparent este respectată), consecințele negative sînt următoarele:

— posibilitatea de a introduce în fabricație o materie primă necorepunzătoare care să dăuneze asupra calității produsului;

— posibilitatea unor lipsuri în greutate care nesezisate în timp să favorizeze pierderi materiale incompatibile cu principiul gospodăririi socialiste;

— imposibilitatea cunoașterii reale a zilelor de staționare a materiei prime în depozite, pînă la intrarea lor în consum ceea ce influențează negativ asupra justei analize a folosirii mijloacelor circulante în fiecare stadiu al procesului de producție, aceasta cu scopul accelerării vitezei de rotație.

b) *Pentru determinarea producției globale și a producției marfă* este necesar ca secțiile de fabricație, care obțin produsul în forma finită sau semifabricată, să întocmească odată cu mișcarea ce are loc în fapt, documentul de evidență primară, denumit „nota de predare" sau „notă de transfer". Dacă întocmirea documentului nu se face riguros în fiecare zi și mișcarea respectivă are loc fără operațiunea de cîntărire sau măsurare precum și de aceea de control tehnic, aceasta poate da loc următoarelor practici dăunătoare:

— neurmărirea îndeplinirii ritmice a programului de producție potrivit planificării operative calendaristice; așa se explică de ce, în unele cazuri, în primele zile ale fiecărei decade, din evidența tehnico-operativă nu rezultă producția fabricată, în timp ce ultimele zile ale lunii arată cantități ce depășesc cu mult capacitatea locurilor de muncă. Acest lucru este cu atît mai dăunător în întreprinderile care, datorită unor cauze de ordin obiectiv sau subiectiv, nu-și încheie programul lunar de producție exact în ultima zi a lunii și continuă să fabrice

produse şi în primele zile ale lunii următoare, socotindu-le în contul realizării lunii precedente, aceasta pentru că „sub nici un motiv nu vor să apară cu neîndepliniri ale programului de producţie" ;

— necîntărirea materialelor care circulă între secţii, sau de la secţii la magazii şi înregistrarea producţiei livrate „pe cale experimentală", nu oferă posibilitatea cunoaşterii consumurilor specifice de muncă vie, ducînd la denaturarea calculului preţului de cost şi la imposibilitatea localizării deficienţelor pentru a fi remediate ; prin compararea în timp a consumurilor specifice de muncă vie şi materializată apar rezultate complet neconcludente ;

— slaba activitate a controlului tehnic, sau atitudinea sa indulgentă în raport cu cerinţele STAS-urilor, sau normelor interne, poate provoca pagube serioase ca urmare a reclamaţiilor ce sosesc ulterior de la consumatori ; chiar dacă în unele cazuri acestea nu apar pentru că aşa zisele „bunele legături" dintre întreprinderi să nu sufere, activitatea controlului tehnic are influenţă negativă asupra calităţii produselor ce sînt prelucrate în locurile de muncă următoare ;

— nu pot fi făcute aprecieri juste asupra duratei de staţionare a semifabricatelor în toate fazele sale ceea ce are repercursiuni asupra determinării necesarului de mijloace circulante.

c) *Lipsa evidenţelor sau evidenţele defectuoase în cadrul sistemului de aprovizionare* creează o serie de dificultăţi, ca :

— aprovizionări excedentare sau deficitare, nerespectarea angajamentelor contractuale de către furnizori cu consecinţe negative în îndeplinirea ritmică a planului, imobilizări de mijloace circulante, cheltuieli neproductive.

d) *Pe linia fixării normelor de muncă* stabilite pe bază de aprecieri şi înregistrate în bonurile de lucru prin „aranjare" pentru a se obţine un anumit cîştig mediu, fără ca productivitatea muncii să crească în mod corespunzător, există pericolul nerespectării principiului socialist al retribuţiei, după cantitatea şi calitatea muncii, ducînd în final la frînarea şi demobilizarea fruntaşilor şi a maselor de muncitori.

e) *Neînregistrarea în evidenţele tehnico-operative a producţiei rebutate* poate da loc la consumuri de materiale în mod inutil, la plăţi de salarii nejustificate, la blocarea mijloacelor circulante în obiecte fără desfacere asigurată.

f) *Tolerarea absenţelor* (motivate sau nemotivate) şi în special neînregistrarea lor, provoacă pe lîngă plăţi nejustificate din fondul de salarii, o determinare nejustă a productivităţii muncii, neputîndu-se descoperi nici lipsurile care în fapt pot avea loc şi nici rezervele de creştere ale productivităţii.

g) *Pe linia planificării preţului de cost*, care constituie un plan-cheie atît pentru întreprindere, cît şi pentru economia naţională, defecţiunile mai frecvente se datoresc următoarelor fapte :

— elaborarea planului se face pornindu-se numai de la cheltuielile efective din anul de bază, fără eliminarea celor nejust evidenţiate, sau fără compararea lor cu alte perioade sau întreprinderi ;

— exagerarea unor cheltuieli în plan, constituindu-se în modul acesta rezerve care demobilizează activitatea verigilor de producţie ;

— stabilirea sarcinilor de reducere a preţului de cost de către forurile tutelare, printr-o repartizare mecanică a unor indici fixaţi din birou ;

— micşorarea nejustificată a volumului de producţie-marfă, mergîndu-se astfel pe linia slabei rezistenţe, în scopul îndeplinirii planului fără eforturi ;

— lipsa de colaborare satisfăcătoare între compartimentele tehnice şi cele economico-financiare ;

— necorelarea planului preţului de cost cu celelalte secţiuni ale planului ;

— nedesfăşurarea planului preţului de cost pe secţii, în scopul antrenării maselor, la realizarea indicilor planificaţi ;

— controlul nesistematic asupra justei folosiri a materialelor, salariilor, cheltuielilor de deservire şi conducere ;

— folosirea unei nomenclaturi neuniforme a indicatorilor în plan şi în evidenţe, ceea ce poate provoca confuzii în urmărirea rezultatelor ;

— neuniformizarea principiilor de grupare şi repartizare a cheltuielilor, a nomenclaturii generale a comenzilor interne şi a obiectelor, a unităţilor de măsură pentru calcularea preţului de cost, precum şi a regulilor de lansare, circulaţie şi închidere a comenzilor ;

— includerea în preţul de cost a unor elemente de cheltuieli ce nu sînt legate de fabricarea şi realizarea producţiei ;

— excluderea din prețul de cost a unor elemente de cheltuieli care de fapt sînt legate de fabricarea și realizarea producției și includerea lor pe seama fondurilor speciale, aceasta pentru a se raporta ca „realizat" prețul de cost;

— neoglindirea completă și exactă a tuturor cheltuielilor de producție și a pierderilor aferente perioadei de calcul respective;

— repartizarea nejustă a depășirilor sau economiilor pe seama altor produse decît celor ce le-au cauzat;

— includerea rebuturilor în producția neterminată ;

— neinventarierea producției neterminate a cărei valoare poate constitui o supapă pentru „aranjarea" îndeplinirii planului prețului de cost.

h) În ceea ce privește alte secțiuni ale planului, *în special a celui de producție-marfă exprimat valoric*, practicile dăunătoare se manifestă astfel:

— la elaborarea planului, în cadrul unei grupe mari de produse, se planifică în cantități mari sortimentele ieftine; în perioada de realizare însă, se preferă și se pune accentul pe fabricarea sortimentelor scumpe; pentru întreprindere, acest fapt, duce la realizarea valorică a planului, evident chiar cu depășiri; pentru nevoile întreprinderilor consumatoare însă, acest lucru este dăunător, deoarece le periclitează o aprovizionare ritmică. În alte cazuri, chiar apar nelivrări, invocîndu-se „cauze obiective" sau „forță majoră".

i) *Pe linia aprovizionării tehnico-materiale*, verigile superioare întreprinderilor nu asigură în suficientă măsură, prin sistemul repartițiilor, necesarul de producție al acestora; din contră, datorită uneori formalismului exagerat, se frînează inițiativa întreprinderilor, care în multe cazuri cunosc perfect sursele de aprovizionare și consumatorii cu care întrețin relații de colaborare. Ca urmare acestui fapt întreprinderile producătoare dau prioritate, la livrarea comenzilor, acelor consumatori de la care pot obține în schimb — bineînțeles cu respectarea tuturor formelor legale de decontare,—unele materiale, socotite ca deficitare de verigile superioare, însă care se pot procura pe cale directă, asigurînd astfel îndeplinirea planurilor la producător. Această practică a întreprinderilor plasează veriga superioară în coada întreprinderii.

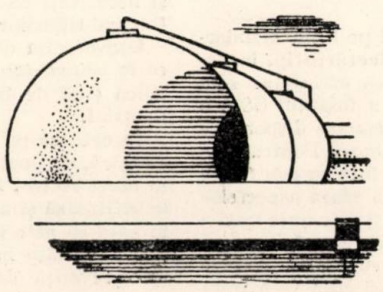
j) *La întocmirea planului de muncă și salarii*, unele întreprinderi ascund rezervele nefolosite de creșterea reală a productivității muncii; în alte cazuri, veriga superioară pretinde o planificare mecanică, aceasta pentru ca planul pe ramură să atingă neapărat un anumit indice. Cele două practici a întreprinderilor se manifestă printr-un șir de „tocmeli", care desigur nu au o bază științifică.

* * *

Din cele enumărate mai sus rezultă că, numai printr-o muncă sistematică, organizată în mod științific, cu însușirea și generalizarea rezultatelor celor mai bune colective din întreprinderi, a tehnicii noi și a lărgirii bunelor inițiative, pot fi înlăturate lipsurile.

Plenara C.C. a P.M.R. din 27—29 decembrie 1956 deschide noi perspective dezvoltării industriei noastre socialiste prin stimularea inițiativelor conducerilor întreprinderilor. Aplicarea consecventă a Hotărîrilor va duce în final la obținerea unor rezultate din ce în ce mai bune necesare mersului nostru înainte.

Cadrele tehnice din întreprinderi trebuie să fie înarmate cu o serie de cunoștințe economice după cum, în egală măsură, cadrele economice trebuie să posede un minim de cunoștințe de ordin tehnic și împreună să stabilească formele științifice de organizare a producției care să ducă la realizarea unor produse de calitate, în cantitate suficientă și la un preț de cost cît mai scăzut.



ASUPRA NORMALIZĂRII ŞI TIPIZĂRII APARATURII CHIMICE INDUSTRIALE

Ing. I. WASSERMANN

INDUSTRIA chimică se află în ansamblul său într-o epocă de puternică dezvoltare, datorită extinderii continue atît a bazei de materii prime — pornind de la diverse produse naturale şi terminînd cu deşeuri de fabricaţie care pînă de curînd erau nefolosite sau folosite iraţional—cît şi a sortimentului de produse finite, de la clasicele produse anorganice pînă la de cele sinteză fină organică.

Această dezvoltare necesită adesea procese tehnologice sau îmbinări, adaptări ori completări ale proceselor tehnologice cunoscute. Cum între procese şi aparate există o strînsă legătură, aparatele — ca instrumente de realizare a proceselor — trebuie să satisfacă cerinţele mereu crescînde atît calitativ, cît şi cantitativ, astfel că apar tipuri noi de aparate şi se adaptează unele tipuri existente ; în paralel, însă creşte şi volumul de proiectare şi de construcţie a aparatelor de tip curent.

În aceste condiţii, problema permanentă a măririi productivităţii muncii capătă, pe tot traseul de la alegerea pînă la montarea aparatelor, o importanţă crescîndă. Pentru scurtarea timpului necesar dimensionării principale şi executării proiectelor de aparate, se utilizează două căi esenţiale : ca fază calitativ inferioară, reutilizarea organizată şi judicioasă, cu sau fără adaptări, a proiectelor existente, iar ca fază calitativ superioară, normalizarea aparaturii şi realizarea „proiectelor - tip" respective.

De la reutilizare, se aşteaptă numai o economisire a orelor de proiectare, prin obţinerea directă a proiectelor de aparate adecvate proceselor în cauză ; de la normalizare şi tipizare sa cere însă şi asigurarea unui optimum din punct de vedere al nivelului tehnicii noi, economicităţii constructive etc. Totodată, normalizarea şi tipizarea aparatelor deschide şi calea standardizării şi producţiei de serie, de calitate. Reutilizarea bine organizată dă rezultate *cantitative* importante ; în timp însă, acestea din urmă se impun, datorită *calităţii* şi înlocuiesc treptat grupe întregi de proiecte ce se reutilizează, cu „proiecte-tip" de aparate bazate pe normalizare.

În cadrul acestui articol ne vom ocupa numai de probleme legate de normalizarea aparatelor.

*

Articolele şi lucrările teoretice şi de metodică a elaborării privind domeniile înrudite ale standardizării şi normalizării, sînt din ce în ce mai numeroase.

În ultimii ani, au început să se amplifice şi lucrările privind aparatura chimică, rămasă din acest punct de vedere mai în urmă. Este suficient să menţionăm o amplă lucrare de normalizare sovietică, elaborată de NIHIMMAS (3 volume) şi apărută în 1949, un voluminos standard provizoriu britanic (1500—50) pentru „vase" sudate, un număr de circa 30 DIN-uri apărute după 1950, acţiunile susţinute ce se duc în ultimii ani în această direcţie în ţările de democraţie populară, pentru a dovedi importanţa ce o capătă acest domeniu al tehnicii avansate.

La noi în ţară, s-au făcut paşi importanţi pe linia standardizării în toate domeniile, iar pe linia proiectării-tip, în domeniul construcţiilor ; pentru normalizarea utilajului s-au elaborat, ca urmare a Deciziei 1 din 1951 a fostului CST, o serie importantă de norme interne pentru variate dispozitive şi maşini, de către întreprinderile producătoare. Pentru aparatura chimică însă, numărul acestor norme interne este foarte redus şi desigur că la aceasta a contribuit în afara aspectelor specifice ale acestei aparaturi şi lipsa cel puţin a unei fabrici mai mari, profilată special pentru producerea ei.

În ceea ce priveşte proiectarea tip pentru aparate, ea se află într-un stadiu de gestaţie, totuşi — după cum vom arăta — într-o fază principial clarificată.

Aparatura utilizată în industria chimică are importante zone comune cu cea folosită în alte sectoare industriale, fie similare prin procesele lor tehnologice, fie nesimilare. Astfel, schimbătoarele de căldură, coloanele, filtrele, recipienţii colectori sau intermediari şi altele sînt aparate curente şi în industria alimentară sau cea de prelucrare a petrolului ; morile, cuptoarele, aparatele de separare sau sortare în fază solidă şi altele sînt curente şi în industria materialelor de construcţie, în cea de prelucrare a minereurilor etc. ; aparatele de depozitare şi transport sînt utilizate în toate industriile. În această situaţie, pentru normalizarea aparatelor utilizate în industria chimică, este necesară o separare în funcţie de *specific* şi o eşalonare în funcţie de *frecvenţă* şi de *experienţa* deţinută în proiectare şi construcţie la un moment dat.

Ţinînd seama de aceste criterii principale, pentru conturarea practică a obiectivului urmărit, considerăm că din punct de vedere al proiectării se pot ivi situaţii reprezentate prin 3 categorii mari de aparate :

— Aparate de tip nou, aparate de tip cunoscut dar cu caracter de complexitate pronunţată sau cazuri similare, a căror proiectare este legată de rezolvarea unor aspecte tehnice de complexitate pronunţată sau noi. Pentru aceste cazuri, documentarea, calcularea tehnologică şi mecanică necesită o *tratare generală adîncită pentru fiecare caz în parte.*

— Aparate de tip cunoscut, cu frecvenţă variabilă, a căror proiectare prezintă unele aspecte complexe, datorită unor parametri de regim sau dimensionali, unor particularităţi constructive etc. Acestea constituie cazurile *normale* de proiectare.

— Aparate de tip frecvent, care nu ridică în general probleme noi sau complicate de alegere, de dimensionare tehnologică sau de rezistenţă şi construcţie. Ele sînt primele vizate pentru normalizare şi tipizare.

Majoritatea aparaturii industriale ce deserveşte procesele tehnologice, este reprezentată de această din urmă categorie. În industria chimică, unele aparate fac parte din familia „vaselor" (simple, cu diverse sisteme de răcire-încălzire sau de amestecare etc), a schimbătoarelor de căldură, a coloanelor de distilare etc ; ele sînt de o frecvenţă pronunţată, sînt specifice industriei chimice şi se deţine experienţa proiectării şi executării necesitată de normalizare şi „proiectare-tip". Altele, cum ar fi utilajul de transport (elevatoare, transportoare etc), cel de separare (site, cicloane etc) deşi per ansamblul problemei au în industria chimică o frecvenţă mai mică decît precedentele, comportă în general durate de proiectare, executare şi montaj mai mari. Normalizarea şi „proiectarea-tip" a acestora este destinată să aducă o pronunţată mărire a productivităţii, dar ele nu sînt specifice industriei chimice şi cea mai mare parte din ele au frecvenţe superioare în alte sectoare industriale de a căror experienţă şi necesităţi trebuie ţinut seama chiar de la început, de la fixarea tipurilor şi gamelor de mărimi.

Considerăm deci că pentru industria chimică este necesar ca în *prima etapă* să se normalizeze şi tipizeze aparatura specifică (sau de frecvenţă determinantă) din acest sector industrial.

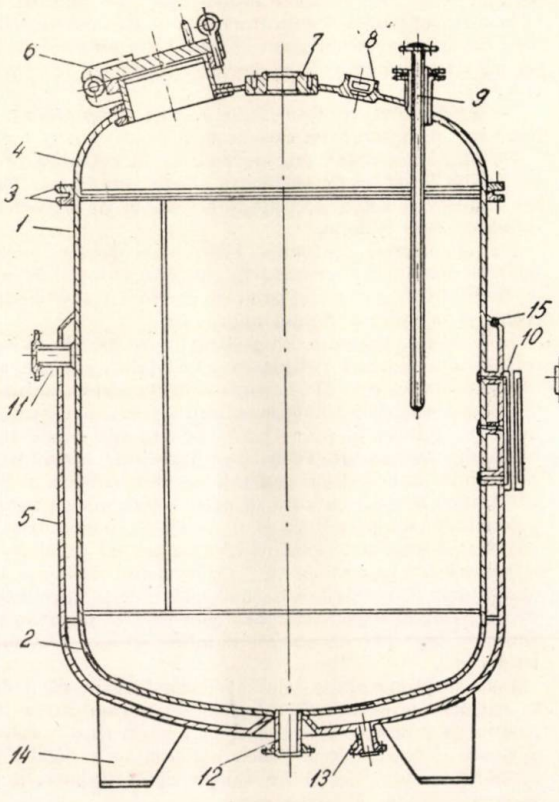
În ceea ce priveşte cealaltă aparatură folosită în industria chimică, ea poate fi luată în consideraţie pentru normalizare în acest sector, însă numai pentru tipurile şi gamele pe care le utilizează şi aceasta, cu colaborarea sectoarelor industriale în care ea este specifică sau are frecvenţa determinantă.

Ne limităm în cele ce urmează la aparatura specifică sau de frecvenţă determinantă în sectorul industriei chimice.

*

În Institutele de proiectare ale Ministerului Industriei Chimice s-au făcut cîteva tentative de normalizare şi tipizare a acestei aparaturi. Astfel, în 1951, s-a realizat la IPROCHIM, cu paşi de început, o primă încercare de normalizare internă pentru uzul tehnologilor. Datorită neutilizării unei metodologii şi documentări adecvate, precum şi experienţei în proiectare de la acea dată, lucrarea realizată a fost un timp utilizată facultativ, apoi părăsită.

În 1953, fostul Institut IPROGAZ a reluat problema mai temeinic, cu scopul tipizării recipienţilor simpli; lucrarea a fost necesară, a fost utilizată mai intens ca precedenta şi o parte din ea a fost utilizată la elaborarea unui standard(STAS 4635-54) privind clasificarea şi tipizarea vaselor metalice cilindrice.



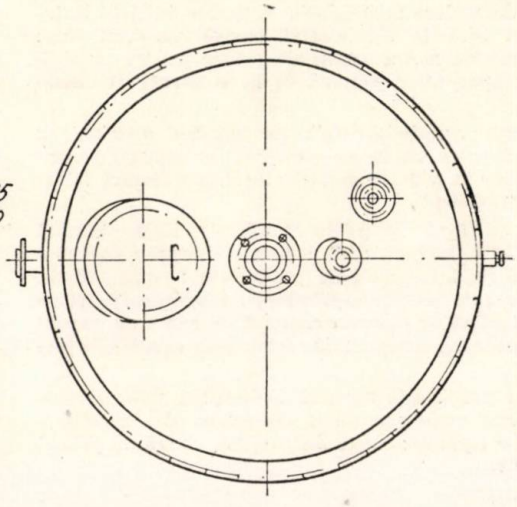
Nr. crt.	Denumirea	Buc.	Notaţia
15	Bridă sudată cu filet	1	MICH—NI ..
14	Suport de fund	4	MICH—NI—808—56
13	Stuţ pentru condensat	1	MICH—NI ..
12	Stuţ pentru golire	1	MICH—NI ..
11	Stuţ de ieşire	1	MICH—NI ..
10	Indicator de nivel	1	MICH—NI ..
9	Fixarea ţevii	1	MICH—NI ..
8	Vizor	1	MICH—NI—810—56
7	Bridă sudată	1	MICH—NI ..
6	Gură de încărcare sudată	1	MICH—NI—811—56
5	Cămaşa	1	MICH—NI ..
4	Capac	1	MICH—NI ..
3	Flanşă	2	MICH—NI ..
2	Fund	1	MICH—NI ..
1	Manta	1	MICH—NI ..

Fig. 1 Schiţa şi specificaţia aparaturii

(Cuvîntul „tipizare" se referă aci la limitarea numărului de tipuri şi de diametre nominale). Nici această lucrare nu s-a sprijinit pe o metodică adecvată, pornind pe o cale care conţinea cîteva lipsuri principiale, cum ar fi împărţirea pe categorii funcţionale (vase de măsură, vase tampon de vid etc), păstrarea unor raporturi fixe între diametrul şi lungimea vaselor, precum şi alegerea şi dimensionarea direct pe ansamble.

Printre normele interne amintite anterior a fi fost elaborate de întreprinderile productive ale MIMCM se găsesc cîteva care sînt utile domeniului ce ne preocupă, precum N1 759, 760, 761, 762 ale fabricii Manotehnica-Bucureşti, pentru rezervoare şi aparate de schimb de căldură, sau N1 634 ale uzinelor 23 August Bucureşti, pentru rezervoare de aer şi şltele.

Aceste norme interne satisfac numai unele din necesităţile industriei chimice, nefiind de altfel întocmite pentru specificul acestei industrii; în plus, ele sînt elaborate anterior



standardului 4635—54, căruia nu-i corespund decît în parte i desigur că modificările sînt în curs.

*

În acest cadru general, s-a impus începerea unei acţiuni mai ample de normalizare a aparaturii în cauză, pentru care şi indicat, şi interesat era IPROCHIM, bineînţeles cu consensul executanţilor.

Două articole dezvoltate asupra metodicii de lucru, apărute în revista sovietică „Standardizaţia" la interval de circa un an, primul „Principiile şi metodica de normalizare şi unificare în construcţia de maşini pentru industria chimică", apărut în nr. 3 din 1954 şi al doilea „Scurtarea duratei de execuţie pe baza tipizării", au fost determinante pentru pornirea acţiunii efective de normalizare în 1955, şi respectiv, pentru conturarea liniei de realizare a „proiectelor-tip" de aparate (mai precis, de realizare a proiectelor de execuţie pe baza elementelor tipizate) în 1956.

Aceste articole, rezultate din practică, arată în esenţă următoarele:

— în stadiul actual de dezvoltare şi organizare a construcţiei de aparate chimice, este exclusă tipizarea şi standardizarea aparatelor în ansamblu;

— pentru aparatura de mare frecvenţă, este necesar a se face întîi normalizarea detaliilor şi subansamblelor, cu ajutorul cărora se trece la realizarea *diferitelor* ansamble de aparate:

— pentru ansamblele de aparate din familia recipienţilor sînt de primă importanţă normele interne pentru forme, scară de diametre şi scară de presiune;

— „proiectul-tip" pentru un ansamblu de aparat constă dintr-un *desen de ansamblu* al aparatului şi o *specificaţie*;

primul conţine dimensiunile principale ale aparatului, cotele pentru poziţiile şi dimensiunile principale ale conexiunilor sau anexelor, iar a doua, indicarea normelor interne ce privesc diversele elemente sau subansamble ce compun aparatul.

Un exemplu de desen de ansamblu şi specificaţie este dat în figura 1, prelucrată după fig. 3 din articolul apărut în „Standardizaţia" nr. 6 din 1955.

Dacă la acestea se completează presiunea, volumul, condiţiile tehnice de montaj şi cartuşul, proiectarea este terminată; devine inutilă calcularea şi desenarea fiecărui element.

În fabrică, se aleg din stocul de desene de execuţie pentru elementele şi detaliile normalizate şi tipizate, cele corespunzătoare proiectului respectiv şi se dau în lucru.

Desigur că aplicarea *eficientă* a acestei linii de lucru este legată de o serie de măsuri organizatorice.

*

Din punct de vedere metodologic acţiunea iniţiată la începutul anului 1955 în IPROCHIM, merge pe două faze:

— Elaborarea de *norme interne* obligatorii pentru alegerea şi proiectarea aparatelor, pornind de la elemente şi subansamble.

— Întocmirea *„proiectelor-tip", pe măsura apariţiei în cadrul instalaţiilor* ce vin la proiectare a unor aparate pentru care sînt intrate în vigoare normele interne necesare întocmirii „proiectului-tip".

Pentru prima fază, *procedura* urmăreşte linia stabilită de Decizia 1/51 a fostului CST pentru elaborarea normelor interne de către întreprinderile productive: *organizatoric*, o *comisie* care ţine şedinţe săptămînale, îndrumează activitatea unor colective *de elaborare* condusă de către un responsabil de specialitate; *caracterul lucrărilor* este considerat productiv.

Pentru faza doua, este necesară elaborarea unor *instrucţiuni pentru realizarea practică a proiectelor de execuţie pe baza elementelor tipizate*; aceste instrucţiuni intră în preocuparea imediată.

*

Pe această linie, în aprilie 1955 s-a pornit cu un plan intern anual ce cuprindea 18 poziţii de norme interne numai pentru aparatura specifică şi frecventă; în trimestrul IV al anului 1955, el a fost amplificat la 32 poziţii, dintre care unele nespecifice. Menţionăm ca poziţii importante: detalii şi subansamble de aparate specifice, recipienţi, schimbătoare de căldură, apoi benzi de transport, elevatoare etc.

În anul 1956 au intrat în vigoare o serie de norme interne care deschid drumul tipizării aparaturii specifice (în primul rînd a recipienţilor); trepte de presiune, ferestre circulare de observaţie, suporţi laterali şi de fund, guri de vizitare şi de inspecţie, amestecătoare, flanşe; de asemenea primele norme privind căptuşirea aparaturii prin plumbuire omogenă sau cauciucare etc.

*

Diverse lipsuri şi greutăţi au trebuit remediate. Prima deficienţă o considerăm insuficienta atenţie dată iniţial muncii de normalizare a aparaturii, ea fiind considerată ca o sarcină de importanţă secundară, care poate fi realizată pe parcursul proiectării curente, printre picături; economia de ore de proiectare rezultată prin „refolosirea proiectelor", amintită la începutul acestui articol şi primele rezultate ale muncii de normalizare au creat premisele remedierii acestei lipse.

O a doua deficienţă ce nu poate fi neglijată a fost lipsa *stimulării* prin premii speciale în funcţie de calitate şi complexitate a lucrărilor privind normalizarea, ţinîndu-se seama de timpul real necesar efectuării lor.

Pentru o bună desfăşurare a lucrărilor ce urmează, considerăm că mai sînt necesare unele măsuri, pe care le citâm în ordinea urgenţii;

— *completarea planului de normalizare* a aparaturii chimice, cu toate detaliile şi subansamblele, care să permită trecerea la „proiectarea-tip" globală a recipienţilor; defalcarea normei interne pentru schimbătoare de căldură tubulare în norme pentru mantale, capace, ţevi şi plăci tubulare, în acelaşi scop; *accentuarea specificului industriei chimice* prin introducerea în plan a normelor interne pentru filtrenuce, căzi de lemn, coloane şi turnuri, chiar dacă ar fi necesară decalarea altor poziţii, ca elevatoare, transpotoare cu şnec etc., în care alte sectoare industriale sînt factorii determinanţi, nu numai ca producători, dar şi ca beneficiari. Pentru acestea din urmă, apreciem că industria chimică poate avea un rol de colaborare în elaborarea normelor interne respective.

— *Elaborarea regulamentului pentru întocmirea „proiectelor-tip"* de aparatură, care se află în studiu.

Pe plan mai mare, este necesar ca în acţiunea ce se duce în IPROCHIM, să fie antrenate şi alte unităţi ale Ministerului Industriei Chimice, ţinîndu-se seama de experienţa specifică pe care o deţin.

De asemenea, profilarea unei mari fabrici metalurgice pentru producerea aparaturii chimice industriale ar aduce pe lîngă alte avantaje, şi pe acela al uşurării muncii de normalizare şi tipizare a acestei aparaturi.

În fine, foarte multe din greutăţile ce apar în munca generală de normalizare şi tipizare a utilajelor, vor putea fi înlăturate de un for central de coordonare cum este Comisia de Standardizare pentru coordonarea operii de standardizare sau unitatea de tipizări din cadrul CSAC pentru munca de tipizare în domeniul arhitecturii şi construcţiilor. Acest for va da desigur un impuls nou acţiunii generale de normalizare şi tipizare a utilajului, fiind în măsură să actualizeze sau să hotărască în problemele de procedură şi metodică a normalizării, să întocmească sau să avizeze instrucţiunile ori regulamentele de elaborare a „proiectelor-tip" de aparate, să fixeze intervale obligatorii de revizuire a normelor interne şi „proiectelor-tip" de aparate, să repartizeze şi să coordoneze sarcinile şi în special cele care privesc obiecte comune cîtorva sectoare industriale etc.

Pentru preocupările imediate, considerăm că o dezbatere în colectiv a problemelor legate de normalizarea utilajului comun mai multor sectoare şi în primul rînd a celui de depozitare şi transport ar putea conduce la o defalcare a preocupărilor, pe criteriul frecvenţei determinante, a ponderii în producţie şi utilizare etc.

*

Menţionăm în concluzie că în acţiunea pornită de IPROCHIM, anul 1955 a însemnat etapa documentării şi amorsării, iar anul 1956, etapa în care s-au înlăturat o serie de greutăţi şi s-au cules primele rezultate practice; în condiţiile create, este de prevăzut că în anul 1957 se va începe întocmirea proiectelor de execuţie din elemente normalizate, pentru o parte din aparatura specifică şi că se vor elabora cîteva norme interne pentru aparatura curentă dar nespecifică.

Desigur că pe tot traseul dintre documentare şi construirea unui aparat pe baza „proiectării-tip", aspectele sînt prea diverse spre a nu întrevedea ivirea unor greutăţi pe parcurs. Ele vor putea fi însă rezolvate, mai cu seamă că linia principială de urmat este stabilită şi că primele realizări obţinute fac vizibile posibilităţile de ameliorare calitativă şi de mărire a productivităţii pe care le oferă metoda de normalizare şi de „proiectare-tip" şi în domeniul aparaturii.

PROBLEME ŞI METODE NOI IN CHIMIA ANALITICĂ

Ing. V. BĂRCĂNESCU

ORICINE priveşte în jurul său este imposibil să nu fie uimit de progresele uriaşe ale ştiinţei şi ale tehnicii.

În mod continuu, omul de ştiinţă, cercetătorul, descoperă noi adevăruri, noi legi ale naturii, pe care le pune în slujba omenirii pentru o îmbunătăţire continuă a condiţiilor de viaţă.

Căile de cercetare ştiinţifică sînt însă spinoase şi numai printr-o muncă continuă şi neobosită se poate ajunge la cuceriri de noi adevăruri, la realizări însemnate în domeniul tehnicii şi prin aceasta la progresul omenirii.

Atît în dezvoltarea ştiinţei în general, cît şi în dezvoltarea tehnicii moderne în special, un rol foarte însemnat l-a avut şi îl are chimia analitică.

Alături de sinteza chimică, chimia analitică a trecut de la forma ei empirică, la o disciplină ştiinţifică.

Începuturile ei trebuie căutate în urmările primelor realizări în domeniul tehnicii.

Bazată de la primele încercări de sistematizare analitică a elementelor pe clasificarea în cele cinci grupe de cationi, chimia analitică a ajuns astăzi în stadiul cînd simpla clasificare fără o legătură cu structura atomului şi cu proprietăţile energetice nu mai satisface. Desigur, aranjarea în grupele analitice ale ionilor nu s-a făcut la întîmplare şi cu atît mai mult nu pot fi întîmplătoare toate acele reacţii identice sau asemănătoare ale ionilor unei aceleaşi grupe; aceste reacţii trebuie să găsească o explicaţie în structura ionilor.

Această problemă fiind ridicată, cercetătorii au căutat să găsească o apropiere între clasificarea analitică a elementelor şi structura electronică a atomilor, pentru a găsi deci o legătură cu sistemul periodic al elementelor.

Cercetările făcute în acest sens, între alţii de către cercetătorul sovietic *N. B l o c k*, au condus la împărţirea cationilor în 4 grupe, în funcţie de structura lor electronică, şi anume:

I. Ioni cu structură electronică de tipul gazului inert cu un strat exterior complet, de 2 şi 8 electroni.

II. Ioni cu un strat exterior incomplet de tranziţie de la 8 la 18 electroni.

III. Ioni cu un strat exterior complet de 18 electroni.

IV. Ioni cu structură exterioară de 18 + 2 electroni.

Cationii care posedă un strat exterior cu mulţi electroni sînt polarizanţi puternici, fiind ei înşişi uşor polarizaţi, cum sînt cationii care au un strat complet de 18 electroni, precum şi cationii cu structura exterioară de 18 + 2 electroni (punctele III şi IV de mai sus.) Astfel, în interacţiunea acestor cationi cu anionul S^{2-}, uşor deformabil, se produce o puternică polarizare reciprocă a ambilor ioni şi o deformare apreciabilă a păturilor lor electronice exterioare. Sulfurile formate în acest caz au o solubilitate mică în apă şi un caracter apropiat de covalenţă.

Cationii cu structura exterioară de 18 + 2 electroni precipită cu hidrogenul sulfurat în mediu acid făcînd parte din grupa IV şi V. Solubilitatea diferită a acestor sulfuri este funcţie de poziţia elementului în perioadele sistemului periodic, scăzînd în general cu creşterea numărului perioadei.

Cationii care formează un strat complet de 2 şi 8 electroni (punctul I) sînt polarizanţi slabi şi ei înşăşi se polarizează puţin Aceşti cationi formează sulfuri solubile şi nu precipită cu hidrogenul sulfurat. Ei fac parte din grupa I şi II analitice şi din subgrupa 1 a grupei III.

Cationii cu o structură electronică de tranziţie (strat exterior cu 18 electroni incomplet) ocupă o poziţie intermediară.

Fiind relativ puternic polarizaţi, ei formează sulfuri greu solubile, diferite între ele prin solubilitatea lor, în funcţie de poziţia elementului în perioadele sistemului periodic. Cationii respectivi fac parte, unii din grupa III (subgrupa 2) analitică, iar altele din grupa IV şi V.

Considerînd clasificarea cationilor în cele 4 grupe de mai sus, se poate observa că ea are ca urmare o repartizare masată în sistemul periodic. Astfel grupa I, II şi subgrupa 1 din grupa III analitică ocupă toată partea stîngă a sistemului periodic, adică prima jumătate a perioadelor mici II şi III, cum şi a perioadelor mari IV, V, VI şi VII.

Grupele I şi II analitice corespund grupelor I şi II ale sistemului periodic. În mod asemănător se pot localiza şi celelalte grupe.

B l o c k se mai referă şi la anumite considerente energetice, şi anume ia în considerare „potenţialul ionic" $\frac{Z}{r}$ în care Z este sarcina electrică a ionilor, iar r — raza lor cristalografică, care după cum se ştie prezintă mici variaţii în funcţie de natura cristalului.

Dacă anionii complet oxidaţi la valenţa maximă sînt aşezaţi după structurile electronice de acelaşi tip, adică în cele 4 grupe expuse mai sus şi apoi în fiecare grupă după valorile crescînde ale potenţialelor lor ionice, se obţin 4 şiruri; din aşezarea elementelor în aceste şiruri se pot deduce clar cele 5 grupe analitice.

B l o c k trage următoarea concluzie: *această clasificare analitică a cationilor* poate fi considerată ca o clasificare naturală, legată organic de sistemul periodic a lui Mendeleev.

La baza clasificării se află variaţia regulată a proprietăţilor chimice, în funcţie de structurile electronice, de mărimea sarcinii şi de dimensiunile razei cristalografice.

Mergînd pe aceeaşi linie a consideraţiilor caracteristicilor energetice în clasificarea analitică, alţi cercetători au ţinut seamă de potenţialul de ionizare şi de afinitatea pentru electroni (electronegativitatea). O publicaţie interesantă din acest punct de vedere este lucrarea lui Iaţîmirski, care consideră drept caracteristici determinante: *afinitatea pentru electroni* (exprimată în kcal/atom-g) şi *caracteristica electrostatică* $\left(\frac{Z^2}{r}\right)$.

După aceste considerente, cationii se pot clasifica în grupe mari:

1. Cationi cu valori mici ale afinităţii.
2. Cationi cu valori mijlocii ale afinităţii.
3. Cationi cu valori mari ale afinităţii.

Cationii cu valori mari ale afinităţii, de la punctul 3, se împart la rîndul lor în:

a) Cationi cu valori mari ale caracteristicii electrostatice.
b) Cationi cu valori mijlocii ale caracteristicii electrostatice.
c) Cationi cu valori mici ale caracteristicii electrostatice.

Cationii cu valori mijlocii ale afinităţii nu se mai clasifică mai departe. Cationii cu valori mici ale afinităţii se împart în 2 subcategorii mai mari:

a) Cationii cu valori mici ale caracteristicii electrostatice (sub 6);

b) Cationii cu valori mari ale caracteristicii electrostatice (peste 6).

Cationii cu caracteristica electrostatică sub 6, se pot clasifica la rîndul lor după valenţă.

În urma împărţirii după criteriile de mai sus se deduc următoarele grupe analitice:

1. Cationii monovalenţi care pot fi precipitaţi cu anioni mari: K, NH_4, Rb, Cs, Fr.

2. Cationii bivalenţi care formează sulfaţi insolubili: Ca, Sr, Ba, Ra.

3. Cationii care formează hidroxizi puţin solubili: Be, Sc, Y, La, Ac, Cr, Ti, Zr, Hf, Ce.

4. Cationii care formează sulfuri insolubile în apă, dar solubile în acizi: Cr, Mn, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co, Ni, Zn, Ga, In.

5. Cationii care formează sulfuri insolubile în acizi: Cu, K, Hg^{2+}, Sn, Pd, Bi, Tl.

6. Cationii care formează cloruri puţin solubile: Cu, Ag, Au, Ta, Pt, Pb, Hg.

7. Elemente care formează tiosăruri: Au, As^{2+}, Sb^{3+}, Ge, Sn, Pt, Ir, Re, As^{+5}, Sb^{5+}, Mo, W.

8. Elemente care formează anioni:

Li, Na, Mg, formează o subgrupă aparte, fără reactiv specific.

Elementele din ultima grupă pot fi împărţite la rîndul lor în două grupe după aceleaşi criterii.

Clasificarea descrisă mai sus acoperă întregul sistem al elementelor, obţinîndu-se, ca şi în cazul descris anterior regiuni în care elementele sînt masate. În modul acesta se realizează legătura între cele 2 clasificări, pe considerente moderne, energetice.

Problema încercărilor de sistematizare a analizei organice a preocupat, de asemenea, pe numeroşi cercetători. Domeniul fiind atît de vast şi de variat, problema sistematizării în chimia organică nu a fost rezolvată pe deplin.

Printre lucrările publicate în ultimul timp se poate cita lucrarea: *„The systematic identification of organic compounds"* de *Shriner, Fuson, Curtin*, 1956 în care autorii încearcă, în spirit didactic o identificare sistematică a compuşilor organici după anumite criterii (proprietăţi aparente, constante, fizice, solubilităţi, adsorbţie în ultraviolet şi infraroşu, cum şi separarea amestecurilor prin distilări, cristalizări, extracţie şi cromatografie.)

Alţi autori indică alte posibilităţi de caracterizare a produselor organice. Este de remarcat luarea în consideraţie, în afară de 2 — 3 determinări obişnuite şi a mărimii *Rf* (raportul dintre mărimea frontului unei substanţe faţă de mărimea frontului eluentului determinat prin cromatografie pe hîrtie, în condiţii „standard").

Problema clasificării analitice, deşi rezolvată în mare parte, mai constituie totuşi o preocupare permanentă a cercetătorilor, pentru a găsi şi alte argumente sau criterii de clasificare. Proprietăţile elementelor, aşa cum rezultă din aranjarea lor în sistemul periodic al lui Mendeleev, ca şi proprietăţile analitice, aşa cum rezultă din aceste clasificări făcute în funcţie de structura electronică şi de consideraţiile caracteristicilor energetice ale elementelor, au dat un nou şi mare imbold cercetărilor în domeniul chimiei analitice şi au condus la instituirea de noi metode de analiză calitativă şi cantitativă. Succesele şi cuceririle chimiei analitice, obţinute în ultimile decenii, se datoresc în cea mai mare parte faptului că această ramură a chimiei a căutat să utilizeze în folosul ei toate rezultatele noi obţinute în celelalte domenii ale ştiinţei: a fizicei, chimiei fizice şi chiar a matematicii, cît şi acelea obţinute în tehnica construcţiei de aparate de înaltă precizie.

Exigenţele din ce în ce mai mari ale unei tehnici moderne au ridicat însă probleme noi, atît în ceea ce priveşte identificarea şi dozarea unor elemente aflate în cantităţi mici în diverse materiale de natură biologică sau minerală, în produsele industriei alimentare şi altele. Ca urmare, chimia analitică a trebuit să se dezvolte şi în aceste direcţii, pentru a putea face faţă numeroaselor probleme ce se ridică în mod continuu.

1. **Sensibilitatea reacţiilor chimice.** Una din problemele cele mai importante pentru chimistul analist este de a cunoaşte limita inferioară la care un element mai poate fi identificat.

Se ştie că sensibilitatea unei reacţii se exprimă în *„limita de diluţie"*, adică raportul între cantitatea de substanţă în grame, şi volumul soluţiei în ml, şi în *„limita de recunoaştere"* adică cantitatea limită (exprimată în micrograme) care poate fi pusă în evidenţă cu un reactiv.

Nu rareori apar în literatură date diferite asupra sensibilităţii unei metode. În afară de influenţa unor factori subiectivi, la stabilirea sensibilităţii, aceasta mai poate fi influenţată şi de unii factori obiectivi, ca de exemplu prezenţa celorlalţi ioni însoţitori. Există metode cunoscute, aplicabile de la caz la caz, pentru atingerea unei sensibilităţi mai mari cum sînt: mascarea unor ioni, anumite reacţii de oxido-reducere, îmbogăţirea soluţiei în ionul de identificat etc.

În problema sensibilităţii, chimistului analist i se pot prezenta două cazuri posibile:

a) Determinarea sau identificarea unui element pe o foarte mică cantitate de material, şi

b) Identificarea şi determinarea unui element care se află într-o cantitate foarte mică faţă de o masă mare de material.

Pentru primul caz, problema se reduce la aplicarea metodelor microchimice.

Microanaliza se deosebeşte de celelalte metode analitice, atît în ceea ce priveşte reacţiile de bază, cît şi în ceea ce priveşte tehnica execuţiei. După unii autori, domeniul microanalizei ar fi ocupat numai de *microcristaloscopie*. În general însă, prin microanaliză se înţeleg şi alte metode:

— analiza în picături (coloriscopia) pe placă de porţelan, hîrtie de filtru sau suprafaţa substanţei de analizat, *sedimentoscopia*, bazată tot pe utilizarea microscopului, *cromatografia pe hîrtie* sau *electroforeza pe hîrtie* ca şi orice alte metode care pot fi în general, sau accidental satisfăcătoare în întrebuinţarea cantităţilor micro (0,1 —1 mg) de material.

În cazul al doilea, identificarea şi determinarea elementelor în cantităţi foarte mici, faţă de o masă mare de material, problma se pune în alt mod, prezentînd alte greutăţi. Cazurile acestea sînt foarte numeroase şi variate. Şi aici, ştiinţa modernă găseşte soluţia destul de satisfăcătoare. Metode ca: *analiza spectrală, calalitimetria, analiza prin luminescenţă. analiza radiometrică, nefelometria, turbidimetria, coprecipitarea şi separarea prin extracţie*, sînt astăzi curent folosite în asemenea cazuri.

2. **Precizia în analiză.** Este bine cunoscut că cu cît se urmăreşte mai mult sensibilitatea unei metode analitice, cu atît precizia analizelor suferă mai mult. Metode ca spectroscopia a cărei sensibilitate este de 10^{-4} — 10^{-6} în funcţie de modul de excitaţie, şi în general de modul de lucru, poate da uşor o eroare relativă de 5% sau mai mare; de asemenea, metodele optice, chiar obiective ca fotocolorimetria, spectrofotometria, pot da erori mari.

Dacă erorile la determinarea cantităţilor mici de elemente sînt de obicei destul de mari şi deci supărătoare, pentru chimistul analist, la fel de dezavantajoase sau poate chiar mai dezavantajoase sînt erorile la determinările de „cantităţi mari". Orice chimist analist ar fi mult mai mulţumit dacă la analiza unui metal pur, ar putea determina elementul de bază cu atîta precizie, încît să nu mai fie nevoit să determine un număr de 10 — 12 impurităţi pentru a exprima conţinutul metalului pur.

Erorile acestea, atît de mult întîlnite în dozarea unor cantităţi mari de component principal, se datoresc în cea mai mare parte *reacţiilor induse* (coprecipitare şi dizolvare indusă).

Rezultă în mod logic că nu atît determinarea cantitativă a a unor elemente este partea grea a chimiei analitice, ci separarea elementelor.

Pentru rezolvarea acestei probleme, cercetătorii şi-au concentrat atenţia asupra *„specificităţii"* metodelor. Prin diferite artificii, operaţii adesea greoaie, s-a reuşit să se mărească specificitatea multor reacţii; de asemenea, s-a reuşit să se găsească un număr din ce în ce mai mare de reactivi specifici. O cale de multe ori mai sigură este însă aplicarea unor metode de separare mai eficace, ca: *separarea prin coprecipitare, separarea prin extracţie cu dizolvanţi şi cromatografia.*

3. **Rapiditatea analizelor** este una din problemele cele mai importante care se ridică chimiştilor analişti. Sînt cazuri cînd chimiştii din laboratoare de uzină trebuie să execute 80 — 100 determinări pe zi, pentru a păstra ritmul producţiei. Chimia analitică are aici rolul de a pune la dispoziţia controlului de fabricaţie metode rapide, dar şi precise. Se amintesc metodele fizico-chimice conoscute cum şi metode noi ca: *analiza în picături, complexometria, electrografia, cromatografia pe hîrtie.*

Metodele de analiză gravimetrică sau volumetrică rapide ocupă un volum mare în practica analitică. În ţara noastră sînt cunoscute metodele elaborate pentru acest domeniu de prof. *Gh. Spacu* şi colaboratorii săi (prin formarea şi uscarea rapidă a precipitatelor).

4. Printre problemele puse chimiştilor analişti nu trebuie trecute cu vederea analizele raţionale, analizele speciale pentru caracterizarea unor produse, analizele în vederea stabilirii

unor compuşi sau legături, dozarea gazelor din metale, analiza atmosferii în locurile de producţie, stabilirea coroziunii etc.

În chimia analitică organică. greutăţile şi problemele întîmpinate au necesitat eforturi considerabile ale cercetătorilor. Structura substanţelor organice a format şi formează domeniul de studiu cel mai vast din lucrările de astăzi.

Rezultatele publicate în diferite reviste de specialitate dau răspunsul la multe chestiuni, care pînă de curînd păreau aproape nerezolvabile.

În domeniul cercetărilor de structură în chimia organică trebuie amintită lucrarea lui *Braude* şi *Nachod*: *„Determination of organic structures by physical methods"*, publicată în 1955 în care autorii expun pe larg metodele de lucru pentru determinarea mărimii moleculelor şi configuraţiei moleculare.

Chimistului analist îi mai revine şi sarcina, ca în funcţie de procesele tehnologice să găsească soluţii pentru urmărirea mersului unor reacţii prin stabilirea celor mai convenabile şi reprezentative caracteristici a căror urmărire să oglindească mersul reacţiei. În felul acesta se poate ajunge la automatizarea controlului şi la aplicarea metodelor statistice pentru ridicarea nivelului producţiei şi înlăturarea rebuturilor. S-ar putea da numeroase exemple, ca :

1). Urmărirea mersului reacţiei prin determinarea viscozităţii cu ajutorul *ultraviscozonului* bazat pe amortizarea undelor ultrasonice în medii de diferite viscozităţi.

2) Determinarea gradului de conversie al unor reacţii prin urmărirea variaţiei compoziţiei gazelor rezultate cu ajutorul microrezistenţei termice cu semiconductori.

3). Urmărirea proceselor într-un cuptor în cazul aliajelor prin întrebuinţarea „detectorului de raze β", cercetîndu-se variaţia emisiei de raze β.

Mai sînt şi alte probleme generale în chimia analitică ca problema folosirii aparaturii cît mai moderne, problema obţinerii substanţelor etalon şi a sticlăriei gradate, verificate, etc.

În ţara noastră unde chimia analitică are un rol important la urmărirea proceselor de fabricaţie, problemele ridicate chimiştilor analişti sînt numeroase şi variate.

Se indică drept exemplu probleme practice specifice unor industrii din ţara noastră :

A. *Industria extractivă*

1. Metode pentru identificarea şi dozarea unor elemente rare ca : Ge, In, Ga, Th, Zr, care deşi răspîndite în toată scoarţa pămîntului se găsesc în proporţii extrem de mici în roce, astfel încît extragerea lor este anevoioasă.

2. Metode rapide şi comode pentru laboratoare mobile de teren.

B. *Industria metalurgică*

1. Analize rapide pentru producţie putîndu-se urmări mersul şarjelor (de exemplu analize de Mn, Si, W).

2. Metode simplificate de dozare a impurităţilor din metale pure : cupru electrolitic, plumb de acumulatori, zinc electrolitic etc.

C. *Industria grăsimilor vegetale*

1. Metode rapide pentru determinarea umidităţii şi substanţelor grase din seminţe.

2. Metode rapide pentru stabilirea gradului de maturitate al seminţelor.

D. *Industria cauciucului.*

1. Metode de analiză chimică pentru cauciucurile sintetice.

2. Metodă rapidă de dozare a manganului în ingrediente.

E. *Industria pielăriei*

1. Metode rapide pentru dozarea substanţelor grase din uleiurile sulfonate.

2. Metode rapide de dozare a taninurilor.

3. Metode de dozare a coloranţilor.

4. Metode pentru controlul calităţii coloranţilor.

F. *Industria medicamentelor*

1. Problema controlului chimic al medicamentelor şi purităţii lor.

2. Problema unui control chimic de garanţie a reţetelor.

G. *Industria electrotehnică*

1. Metode pentru analiza impurităţilor în elemente cu întrebuinţări speciale, ca :

a) Seleniu pur pentru celule redresoare şi fotocelule.

b) Siliciu pur pentru diode şi tranzistori.

c) Germaniu pur.

2. Metode şi aparatură pentru determinarea structurii materialelor magnetice.

3. Metodă pentru analiza carburii de siliciu.

H. *Probleme comune.*

a) Instituirea controlurilor raţionale rapide şi eficace în unele procese de fabricaţie şi automatizarea acestui control.

b) Introducerea întrebuinţării unor aparaturi mai complete pentru analizele fizico-chimice (flammfotometre, spectrofotometre, spectrografe moderne, nefelometre, microscoape electronice etc.)

c) Problema fabricaţiei şi dotării laboratoarelor cu reactivi speciali (reactivi organici, complexoni, reactivi de mare puritate).

d) Problema verificării şi a modificării unor metode de STAS greoaie, învechite sau necorespunzătoare.

*

În cele ce urmează se prezintă în mod sumar cîteva metode noi în chimia analitică care s-ar putea aplica uşor în laboratoarele noastre, sau se fac cîteva consideraţii asupra unor noutăţi în metodele deja aplicate.

Metodele complexometrice. Aceste metode constau în esenţă în întrebuinţarea unor combinaţii complexe speciale organice, care reacţionînd imediat cu ionii metalici, pun în libertate în soluţie un număr determinat de protoni, legînd ionul respectiv într-un complex solubil şi slab disociat. Printre complecşii întrebuinţaţi sînt : complexonul 1 (acid nitriltriacetic) ; complexonul 2 (acid etilen-diaminotetracetic) complexonul 3 (sarea de sodiu a complexonului 2).

Pentru determinări cantitative se potriveşte *p*H-ul la o valoare specifică complexonului respectiv ; acesta adăugat soluţiei reacţionează imediat. Se trece apoi la titrare alcalimetrică iodometrică sau potenţiometrică.

Un mod specific de întrebuinţare a complexonilor îl constituie titrarea complexometrică. Se întrebuinţează anumiţi indicatori speciali ca : murexid, tiron, eriocrom T, catechol, ftaleincomplexon etc, care introduşi de la început în soluţia ionului formează complecşi cu constantă mare de instabilitate. Cînd se adaugă complexonul, acesta scoate ionul din complexul cu indicator. Din cauza diferenţei de culoare netă între indicatorul liber şi combinaţia între indicator şi ion, la titrarea cu complexon punctul de virare se poate observa uşor. Folosind raţional unul sau altul dintre indicatori sau complexoni, variind *p*H-ul soluţiei sau imobilizînd ionii „jenanţi", metodele complexometrice oferă multiple posibilităţi, asigurînd precizia, fineţea, specificitatea, comoditatea şi rapiditatea determinărilor, atît ca mod de lucru, cît şi ca utilaj. Trebuie menţionat în special descoperirea lui Schwartzenbach asupra întrebuinţării complexonilor în separarea elementelor din pămînturile rare, avînd în vedere, de exemplu, că complexonul 2 constituie substituientul coordinativ cel mai puternic pentru aceste elemente.

Analizele în picături. Aceste analize sînt foarte mult întrebuinţate astăzi, atît pe placă de porţelan cu escavaţiuni, ca şi pe hîrtie şi pe suprafaţa substanţei analizate. Metoda este foarte adecvată în laboratoarele mobile, pe teren. Întrebuinţînd hîrtie de filtru, se pot face identificări de 2 sau mai mulţi ioni simultan, prin formarea zonelor diferite. Spre deosebire de cromatografia pe hîrtie, la analizele în picături, în reacţii nu intervine viteza de migrare a ionilor. Limita concentraţiei minime de identificare este foarte mare. Astfel, la Fe^{3+} se ajunge 1 : 700000, iar la Ni la 1 : 3 300000.

Avantajele analizei în picături sînt : *a*) sensibilitate, *b*) întrebuinţarea unor cantităţi minime de probă şi materiale, *c*) rapiditatea executării (2 — 10 minute), *d*) aparatură redusă.

Sînt cunoscute astăzi metode de analize raţionale în picături, care permit executarea analizei unui amestec oricît de complex. Mai mult, metodele permit şi aplicarea cantitativă cu erori în jurul a 5 — 7%.

Metodele catalitimetriee. Aceste analize sînt în general extrem de sensibile, dar şi destul de greu de condus. Principiul acestor metode este bazat pe variaţia vitezei de reacţie sub influenţa unui catalizator, existînd în anumite limite o proporţionalitate între viteza de reacţie şi cantitatea de catalizator.

Pentru determinarea mersului unei reacţii, se pot aplica una din metodele : *cronometrie* (cu indicatori), *gaz volumetrie azotometrie, colorimetrie, fotometrie, spectrofotometrie.*

Determinările catalitimetrice necesită o curbă etalon.

Sensibilitatea acestor metode este foarte mare, $5 \cdot 10^{-4}$ — 10^{-10}, deci ar putea fi considerate ca metode ultramicrochimice. Deşi aparent s-ar părea că există multe piedici, totuşi, practic, acţiunea catalitică a unui ion dat asupra unei reacţii potrivit aleasă, este de cele mai multe ori cu totul individuală şi proporţională. Cu aceste metode se pot determina cantităţi mici de Os, Ir, Ag, Cu, V, Mo etc.

Metoda cromatografică. Metoda îşi datorează numele adsorbţiei selective într-o coloană a unor substanţe colorate diferit. Astăzi termenul cromatografie se referă şi la determinări la care nu intervin zone colorate.

Formarea zonelor pe cromatograme poate fi provocată de diferite procese, ca : 1) adsorbţie moleculară ; 2) adsorbţie prin schimb de ioni ; 3) formarea unor precipitate greu solubile ; 4) repartiţia unei substanţe între 2 faze.

Pentru obţinerea cromatogramelor se întrebuinţează coloane de sticlă umplute cu substanţe adsorbante granulate. Un volum determinat de soluţie se trece prin coloană şi apoi se observă formarea zonelor colorate sau se trece la developare întrebuinţîndu-se reactivi corespunzători.

Cromatografia în care formarea zonelor este suficient de pronunţată pentru a se putea interpreta, se numeşte *„cromatografie frontală"*. În cazul acestei cromatografii cele 2 fronturi — anterior şi posterior — sînt destul de distincte. În cazul cînd acest lucru nu se poate obţine direct se întrebuinţează *„cromatografia de eluţie"*, în care pentru separarea zonelor se întrebuinţează spălarea cu un „eluent" potrivit.

În cromatografie, fenomenele sînt complexe : se pot produce atît fenomenul adsorbţiei elementelor în funcţie de concentraţie, cît mai ales fenomenul *„deslocuirii"* şi interacţiunii între componenţi, în cazul mai multor elemente. La trecerea unei soluţii cu diferiţi cationi pe o coloană de adsorbant, aceştia se pot adsorbi fracţionat sau pot fi separaţi prin eluare. Fenomenul deplasării zonelor prin eluare este astăzi încă studiat, constituind baza posibilităţilor cromatografiei.

În cazul adsorbţiei moleculare, forţele care intervin sînt în special cele de tipul van der Waals, iar în cazul adsorbţiei cu schimb de ioni, se produc legături electrovalente. Ca substanţe adsorbante se întrebuinţează o serie de substanţe ca silicagelul, oxidul de aluminiu, silicaţi naturali sau sintetici. Pentru cromatografia cu schimb de ioni se întrebuinţează substanţe conţinînd grupe acide (cationiţi) sau grupe bazice (anioniţi). Ca exemplu de cationiţi se menţionează produse de sulfonare a cărbunilor, răşini formaldehidice, taninformaldehidice şi în special produşi macromoleculari sulfonaţi, iar ca anioniţi, diferiţi compuşi aminici sau iminici condensaţi cu formaldehidă sau produse bazate pe guanidină, melamină etc.

O metodă combinată cu cromatografia este *„cromatermografia"* care constă în adsorbţia unui amestec de gaze pe o coloană urmată de desorbţie selectivă cu ajutorul unui gaz pur şi a unei unde de temperatură, produsă cu un cuptor tubular în jurul tubului cromatografic (hidrocarburi gazoase).

Există metoda *„cromatografică volumetrică"* în care aprecierea cantitativă se face prin desorbţie cu un curent de gaz şi absorbţia în salturi într-o soluţie a gazului eluent. Cromatografia se aplică atît în chimia anorganică, cît şi în special în chimia organică (separarea de aldehide, alcooli, acizi, hidrocarburi, aminoacizi, zaharuri, izomeri etc) cum şi în problema purificării substanţelor.

Cromatografia pe hîrtie, fie că se face pe o hîrtie tip Watman cu „dungi", fie pe disc fix, pe disc rotativ sau în alt mod, are la bază tot principiul cromatografiei de adsorbţie în coloană.

În cazul întrebuinţării hîrtiei, soluţia se pune în picături pe hîrtie, în partea de sus, pentru poziţia verticală, sau în general în mijloc, pentru poziţia orizontală. Urmează apoi operaţia de eluare cu un dizolvant, pentru separarea netă a zonelor. În cazul cînd zonele nu sînt colorate, se întrebuinţează metode sau reactivi de developare.

Pentru identificarea şi aprecierea cantitativă se poate face comparaţie cu „cromatograme de control". În cromatografia pe hîrtie intervine ca prim factor, viteza de migrare a diferiţilor componenţi. Intervin însă şi alţi factori determinanţi ca: omogenitatea hîrtiei, umiditatea, porozitatea, natura şi concentraţia soluţiilor, modul de lucru etc.

Posibilitatea efectuării analizelor cromatografice pe hîrtie deschide perspective în viitoarea aplicare pe scară largă în laboratoarele noastre.

Metode întrebuinţînd coprecipitarea. Coprecipitarea este un fenomen întîlnit foarte mult în chimia analitică de „precipitare", fie sub formă de coprecipitare de adsorbţie, fie ca izomorfism. Ea duce la erori în analiză, uneori foarte mari, prin mărirea greutăţii unui precipitat, prin modificarea culorii precipitatelor sau prin schimbarea formei cristalelor etc. Efectele coprecipitării se observă chiar şi în cazul unor precipitate cu valori mult diferite ale produsului de solubilitate, de exemplu $BaSO_4$, $1 \cdot 10^{-10}$ $CaSO_4$ $6 \cdot 10^{-5}$.

Dacă efectele nedorite ale coprecipitării sînt o piedică în efectuarea unor analize, întrebuinţarea ei raţională a adus multe posibilităţi noi de separare. Analizele sau mai bine zis separările prin coprecipitare sînt foarte interesante şi îşi găsesc un domeniu vast de întrebuinţare.

Principiul coprecipitării constă în formarea unui precipitat cu un *macro-component*, în care se „colectează" elementul în cantitate foarte mică — „ microcomponentul" — . Macrocomponentul trebuie să îndeplinească anumite condiţii : putere de adsorbţie sau izomorfism, posibilitatea de înlăturare uşoară fără a încurca dozarea microcomponentului etc. Prin coprecipitare se pot separa cantităţi extrem de mici de elemente. De exemplu 10 γ Bi se pot separa dintr-un litru de soluţie, cu sulfură de cupru, sau 1 γ Au se poate coprecipita dintr-un m^3 de soluţie cu sulfură de plumb.

Eficacitatea separărilor prin coprecipitare este de 10^{-10} — 10^{-12} ion g/l.

Coprecipitarea poate fi întrebuinţată şi în mod indirect pentru :

a) îmbunătăţirea condiţiilor de precipitare (de exemplu precipitarea cu amoniac a plumbului nu este cantitativă decît în prezenţa unei sări ferice) ;

b) mărirea sensibilităţii unor reacţii prin formare de cristale mixte sau prin modificarea culorii (de exemplu : cantităţi mici de mercur modifică gradat culoarea precipitatului de Cu_2I_2 care astfel poate fi evaluat).

Şi unele elemente cum sînt Ga, La, diferite alte elemente rare etc pot fi determinate cu uşurinţă prin metode întrebuinţînd coprecipitarea.

Metode de separare întrebuinţînd extracţia cu dizolvanţi. Metodele de extracţie în dizolvanţi constituie astăzi o rezolvare elegantă în „chimia urmelor" ale cărei baze fizico chimice au fost studiate de *Steve, Morrisson, Grieg Wert, Babko* etc. Posibilităţile de extracţie ale diferiţilor compuşi ai diferitelor elemente se bazează pe coeficientul de repartiţie al elementelor între o soluţie şi un dizolvant. Selectivitatea constă în raportul coeficientului de repartiţie între substanţele mai uşor sau mai greu extractibile.

Un factor care oferă încă dificultăţi la aplicarea acestor metode îl constituie greutatea sau imposibilitatea de a prevedea solubilitatea substanţelor.

Există totuşi anumite norme de apreciat : *hidrofobia* sau *hidrofilia* anumitor grupe ca şi principiul *„similis similia solventur"* sau ca, o serie de considerente structurale asupra solubilităţii substanţelor.

Metodele de extracţie se împart în :

1. *Extracţia sub forma sărurilor de oxoniu* (sau de amoniu). În acest caz, extracţiile se pot face selectiv în medii puternic acide cu dizolvanţi organici oxigenaţi (formarea sărurilor de oxoniu). Ea se poate aplica de exemplu la : Ga, Tl, In, Au, Fe, V, As, Os, Pd etc.

2. *Extracţia elementelor bazate pe pierderea afinităţii pentru apă.* Se formează diferite combinaţii a elementelor cu reactivi

organici conținînd grupe hidrofobe, care vor imprima caracterul lor combinațiilor respective, (de exemplu cu 8-oxichinolina, cupferona etc).

Factorii determinanți pentru specificitate sînt : *p*H-ul, concentrația reactivilor, constantele de disociere ale combinațiilor, natura soluțiilor etc.

3. *Extracția bazată pe „repartiția fizică" între soluția apoasă și dizolvant.* Prin extracții repetate se poate ajunge pînă la epuizarea elementului extras. Această metodă are eficacitatea cea mai mare în special din punct de vedere al selectivității.

Metodele bazate pe fenomene electrochimice. Aceste metode sînt de mai multe tipuri : 1) electroliza internă, 2) electrografia 3) electrocromatografia și 4) electroforeza.

Electroliza internă este astăzi o metodă bine cunoscută. Principiul ei se bazează pe formarea unei pile între catodul — sită de platin — și anodul, o bucată dintr-un metal (Al, Zn, Cd, Fe, Pb), în funcție de metalul care trebuie separat. Legînd cei doi poli în exetrior se obține o depunere pe catod a metalelor, începînd cu cel mai activ, în ordinea potențialelor lor de oxidare. Toate metalele cu un potențial mai negativ decît cel al anodului, rămîn în soluție.

Avantajele metodei sînt : *a*) determinarea unor cantități mici de metal cu sensibilitate mai mare decît în cazul electrolizei obișnuite ; *b*) nu este necesară nici o sursă de curent ; *c*) prin folosirea rațională a diferitelor soluții și anozi, se pot separa elemente a căror separare obișnuită ar fi mai greoaie.

Electrografia este o metodă de curînd amintită în literatură. Modul de lucru constă în așezarea unei bucăți de metal cu 2 fețe paralele lustruite între 2 electrozi, în legătură cu polii unei surse de curent continuu.

Între suprafața catodului și metal se interpune o foaie de hîrtie de filtru cu un reactiv specific. Anodul este din plumb, iar catodul din alt metal pur și indiferent față de reactiv (de exemplu din aluminiu). Se produce o „dizolvare anodică". Astăzi, metoda este încă în faza de analiză *calitativă* dar ea se va putea adapta și cantitativ, prin comparații colorimetrice, prin variația tensiunii și a timpului. Ea se poate aplica de exemplu la : identificarea nichelului în oțeluri (reactiv dimetil-glioximă), la identificarea zincului în aliaj (reactiv : acetat și sulfură de sodiu), la identificarea aluminiului, magneziului, bismutului, cadmiului, cobaltului, cuprului, fierului, plumbului, molibdenului, argintului.

Avînd în vedere importanța pe care ar putea-o avea aceste metode în analiza suprafețelor galvanizate, rapiditatea și eventualele posibilități de aplicare cantitativă, ea merită atenția cercetătorilor pentru aplicarea ei pe scară mai mare.

Electrocromatografia și electroforeza se bazează pe fenomenele deplasărilor particulelor într-un cîmp electric (electrocromatografia se bazează pe deplasarea ionilor, iar electroforeza pe deplasarea particulelor mari — „coloide").

Datorită vitezelor de migrare diferite a ionilor sau a coloizilor, se poate face o separare atît calitativă, cît și cantitativă în unele cazuri, a componenților. Pentru scopuri analitice se va întrebuința un procedeu oarecare de revelare și separare cantitativă, ca în cazul cromatografiei pe hîrtie.

Aceste metode sînt rapide, simple și perfect specifice în cele mai multe cazuri.

Metodele spectrofotometrice, fotometria de flacără, spectrografică, sînt metode cunoscute, care totuși, din păcate, nu sînt încă introduse universal în laboratoarele noastre. Față de ultimele perfecționări tehnice, aceste metode au devenit destul de accesibile și ușor de aplicat. Spectrografia cantitativă nu este încă pusă în aplicare, chiar acolo unde există spectrografe bune.

Metodele radiometrice constituie desigur un domeniu aparținînd oarecum unui viitor foarte apropiat. Aceste metode pot fi întrebuințate cu succes în combinație cu metodele chimice de separare și determinarea a diferiților componenți.

Se vor arăta 5 posibilități de întrebuințare a metodelor radiometrice.

Separarea chimică cu controlul radiometric. În acest caz, după o separare chimică se face aprecierea cantitativă prin determinarea activității precipitatelor. Agentul „precipitant" trebuie să fie un agent „marcat".

Distilarea și controlul radiometric al fracțiunilor. În cazul distilării unor combinații cu proprietăți apropiate, se pot observa treptele adăugînd combinații cu carbon marcat în amestec și efectuînd determinarea fiecărei fracțiuni în parte. Se poate astfel determina cu ușurință funcționarea unei coloane de distilare.

Controlul radiometric în cromatografie. În cromatografie se întîmpină greutăți la determinarea poziției unei zone în cazul compușilor incolori. Acest lucru poate fi rezolvat cu ajutorul observării fluorescenței în ultraviolet sau cu alte metode, cum ar fi utilizarea în cromatografie a indicatorilor radioactivi.

Metoda diluării cu izotopi. În cazul cînd separarea cantitativă a componenților este dificilă, dar se poate separa cu ușurință o mică parte a fiecărui component în stare pură, se poate recurge la introducerea unei cantități *a* din componentul respectiv, cu atomi marcați și cu o activitate cunoscută. După o amestecare îngrijită, se face o separare a unei cantități *b* din același component și i se măsoară activitatea. În modul acesta se poate vedea „diluarea" și deci se poate determina conținutul.

Titrarea radiometrică. Se folosesc soluții cu atomi marcați drept reactiv de titrare, cu formare de precipitate insolubile și apoi se determină activitatea precipitatului.

Întrebuințarea izotopilor mai are și alte aplicații în chimia analitică, ca de exemplu la determinarea solubilității, la studiul gradului de precipitare și al coprecipitării, la stabilirea complecșilor etc.

Concluzii.

Prezentarea sumară a unor probleme și metode noi în chimia analitică a fost necesară pentru a arăta în linii mari posibilitățile și aspirațiile pe care chimistul analist le poate avea. Trebuie să se înțeleagă că rolul chimistului analist nu este acela al unui robot, care să îndeplinească o serie de lucrări de chimie analitică în mod mecanic și la un nivel staționar. Chimistul analist trebuie ținut permanent în fondul problemelor de fabricație pentru a putea, prin îmbunătățirea muncii lui, să contribuie la perfecționarea proceselor tehnologice. El trebuie să fie un factor activ de egală răspundere și importanță din toate punctele de vedere cu chimistul și inginerul de fabricație.

O NOUĂ METODĂ DE CROMATOGRAFIE CANTITATIVĂ PE HÎRTIE DE FILTRU

Utilizarea bateriilor de microcromatograme cu punte

Chim. T. BRAUN
Preparator principal IMF Tg. Mureș

IMAGINATĂ și fundamentată în ansamblul ei de către savantul rus Țsvet, cromatografia pe hîrtie a cunoscut un avînt deosebit, imediat după cel de al doilea război mondial și a parcurs un drum glorios pînă în zilele noastre. Aplicată prin metoda de repartiție pentru prima dată de Consden R., Gordon A. H. și Martin A. I. [1], această metodă a permis rezolvarea cu succes a numeroase probleme ale analizei organice, anorganice și biochimice, inaccesibile pînă la utilizarea ei [2] [3] [4] [5]. Bine înțeles că pe lîngă cercetarea separării și identificării diferiților compuși organici și anorganici, un accent deosebit a fost pus și pe elaborarea unor metode de analiză cantitativă prin cromatografie pe hîrtie. Procedeele propuse pînă în prezent pot fi grupate în 4 categorii :

I. *Metode de comparare vizuală.* Acest procedeu nu este specific cromatografiei pe hîrtie. El a fost utilizat anterior în cazul reacțiilor cu picătură (pe hîrtie de filtru) printre alții

şi de către cercetătorul romîn N. D. Costeanu [6]. În cazul cromatografiei, esenţa metodei constă în compararea vizuală a dimensiunii şi intensităţii coloraţiei spotului obţinut în cazul substanţei de concentraţie necunoscută, cu aceea a spoturilor obţinute cu o serie de soluţii etalon, de concentraţie cunoscută, irigate şi developate pe aceeaşi cromatogramă.

Se cere o identitate strictă a volumelor soluţiei necunoscute şi a soluţiei etalon. Au fost descrise diferite variante ale metodei iniţiale, fără ca vreuna să aducă o ameliorare considerabilă. Erorile depăşesc în majoritatea cazurilor ± 15% [7].

II. *Metoda eluţiei.* Făcînd abstracţie de caracterul ei laborios şi de faptul că este greu de aplicat în cazul unor compuşi anorganici, această metodă a prestat pînă în momentul de faţă rezultatele cele mai satisfăcătoare. În cazul ei, se decupează o parte din cromatogramă, care conţine un singur produs. Compusul respectiv se îndepărtează prin eluţie, cu un solvent adecvat şi se determină în eluat, printr-o metodă analitică oarecare, [8].

III. *Metoda măsurării suprafeţei spoturilor.* Procedeul se bazează pe faptul că în cazul aplicării pe hîrtie a unor volume constante de soluţie, suprafeţele spoturilor obţinute după irigare şi developare, sînt proporţionale cu logaritmul concentraţiei substanţei din fiecare spot. Evaluarea suprafeţei spoturilor se face prin planimetrie sau decuparea acestora şi cîntărirea petecelor decupate [9].

IV. *Metoda de măsurare instrumentală a intensităţii de culoare a spoturilor.* Procedeul constă în măsurarea intensităţii coloraţiei a unor benzi înguste, decupate din spoturile obţinute după irigare şi developare, cu ajutorul unei instalaţii fotometrice sau fotocolorimetrice. În vederea acestui scop, au fost construite chiar aparate speciale, cum ar fi de exemplu densitometrul lui Block [10].

Metoda descrisă în prezenta lucrare, prezintă o încercare de a îmbina două proprietăţi esenţiale, pe care ar fi de dorit să le satisfacă o metodă cromatografică cantitativă şi anume : precizia şi simplitatea ecuaţiei. În cazul celor patru categorii de procedee enumerate mai sus, aceste proprietăţi pot fi regăsite numai separat, metodele simple fiind toate de precizie redusă şi invers, cele precise fiind foarte laborioase, necesitînd instalaţii speciale. În cazul procedeului nostru, se utilizează hîrtii de filtru dreptunghiulare, decupate într-un mod special, în aşa fel, încît să se obţină 6 benzi de hîrtie (cromatograme) înguste ; benzile fiind quasi-încadrate într-o ramă de hîrtie reprezentînd marginile. Prin cromatografierea diferiţilor compuşi pe aceste benzi înguste, nu se obţin spoturi după irigare şi developare, ci dungi (benzi) colorate.- S-a constatat că există o relaţie liniară între lungimea benzii obţinute şi logaritmul concentraţiei substanţei cromato grafiate. Principiul metodei este deci următorul :

Pe partea inferioară marcată a primilor 5 benzi ale cromatogramei se aplică cu ajutorul unei micropipete, volume identice conţinînd cantităţi crescînde dintr-o soluţie etalon a substanţei pe care o dozăm. Pe cea de a şasea bandă de hîrtie se aplică un volum similar, din soluţia de analizat. Cromatograma se irigă cu solventul adecvat şi se developează, utilizînd o reacţie de culoare sau de fluorescenţă. Se măsoară lungimea primelor 5 coloane colorate obţinute şi se reprezintă pe hîrtie milimetrică lungimile obţinute, în funcţie de logaritmul concentraţiilor corespunzătoare fiecărei benzi. Cu ajutorul celor cinci puncte se obţine astfel dreapta de etalonare. Se măsoară lungimea coloanei colorate de pe cea de a şasea cromatogramă. Concentraţia substanţei respective în soluţia de analizat se obţine prin extrapolare pe grafic.

Fiind o adaptare a metodei măsurării suprafeţelor procedeul prezintă faţă de acesta, avantajul de a înlocui măsurarea unei suprafeţe, cu aceea a unei lungimi, simplificare evidentă mai ales atunci cînd se ia în considerare că se evită utilizarea planimetrului. Se ameliorează şi precizia, deoarece în cazul unor spoturi cu conturele difuze, nu se poate executa o planimetrare precisă.

O tehnică oarecum asemănătoare a fost descrisă nu de mult de către Vavruch şi colaboratori [11], în cazul microanalizei sodiului şi potasiu, cît şi de Szántai şi Gál [12] în cazul dozării acidului para-amino-salicilic. Primii autori utilizează însă benzi mult mai late decît noi, (1,5 mm) precum şi fişii paralele. Metoda noastră diferă de cea a lui Szántai şi Gál prin utilizarea cromatogramelor cu punte, ceea ce aduce o îmbunătăţire considerabilă, după cum se va vedea în cele ce urmează.

În ceea ce priveşte forma celor 6 benzi ale cromatogramei noastre, s-a utilizat forma „cu punte" descrisă de Werner Mathias [13], în cazul unei metode de separare a aminoacizilor. Procedeul cu punte este o interesantă îmbinare a cromatografiei ascendente cu cea circulară. Prin aplicarea ei, s-a reuşit să se obţină conture liniare, la marginea superioară şi inferioară a cromatogramelor, acest lucru fiind foarte important din punct de vedere al măsurării precise a lungimilor benzilor developate. Neaplicînd metoda cu punte se obţineau adesea conture superioare şi inferioare în zig-zag.

Drept o completare a lucrării s-a încercat adaptarea cantitativă a metodei de cromatografiere pe hîrtie de filtru îmbibată cu oxid de aluminiu, a cărei variantă calitativă a fost descrisă de către Flood [14] cît şi de Y. Kakita şi H. Goto [15]. Cu aceasta s-a urmărit în primul rînd să se excludă influenţa pe care o exercita calitatea hîrtiei asupra rezultatelor, ştiut fiind că unele sorturi de hîrtie corespund scopurilor cromatografice în măsură mai redusă decît altele. Utilizarea hîrtiei de oxid de aluminiu tindea să rezolve această problemă, mărind astfel reproductibilitatea rezultatelor. S-a mai sperat că executarea reacţiilor de fluorescenţă, cît şi sensibilitatea acestora se ameliorează pe suportul de oxid de aluminiu. Experienţa a arătat însă că îmbinarea hîrtiei nu aduce o ameliorare simţitoare faţă de hîrtia netratată.

Partea experimentală

Hîrtia şi pregătirea cromatogramelor. Sub denumirea de cromatogramă se înţelege o singură fâşie cu punte. Pentru a diferenţia o serie de şase cromatograme decupate din acelaşi

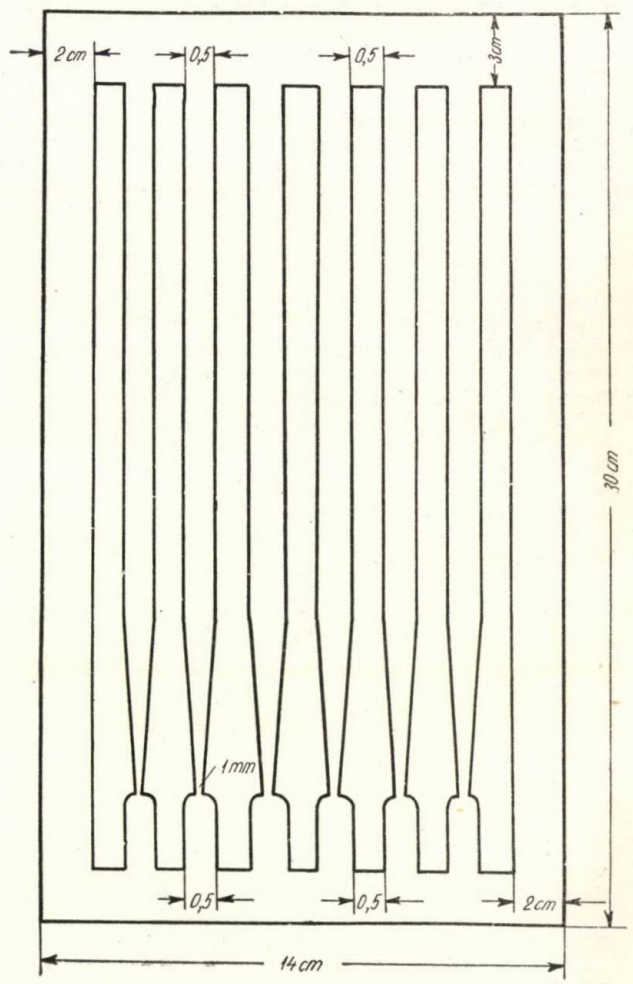


Fig. 1 Forma şi dimensiunile unei „baterii" de cromotograme

dreptunghi şi legate între ele, ansamblul fiind necesar pentru o determinare cantitativă, vom utiliza denumirea de „Baterie cromatografică". Aspectul unei baterii, cît şi dimensiunile respective sînt redate în fig. 1. O astfel de baterie se decupează dintr-un dreptunghi de hîrtie cu dimensiunile 30 × 18 cm. Este foarte important de a executa această decupare în modul cel mai meticulos posibil. Atît lungimea, cît şi în special lăţimea fâşiilor aceleeaşi baterii, trebuie să fie strict identice. O variaţie cît de mică perturbă în mare

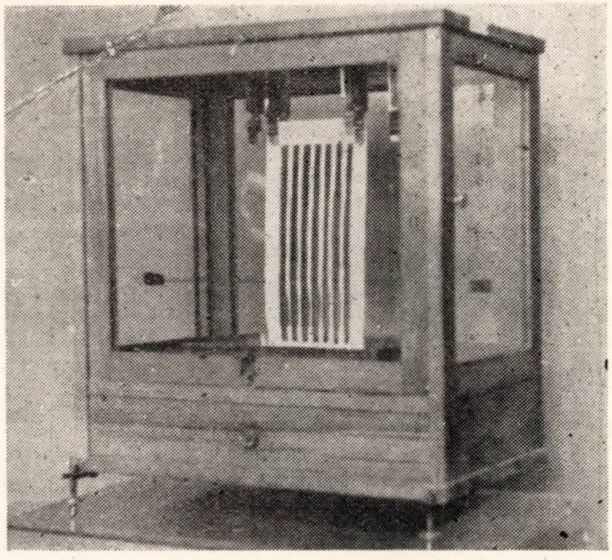


Fig. 2. Camera cromatografică

măsură rezultatele. Decuparea se execută în modul cel mai corespunzător prin pregătirea unui şablon (negativ) executat din material plastic sau carton gros. Acest şablon se aşează pe hîrtie cromatografică şi cromatograma se conturează cu o linie subţire, cu ajutorul unui creion ascuţit. Decuparea se execută de-a lungul liniilor trasate, cu ajutorul unui foarfece lung.

Pentru cromatograme, a fost utilizată „hîrtie pentru cromatografie" produsă de fabrica de hîrtie Buşteni. Soluţiile se aplică pe partea inferioară a cromatogramelor (pe limbă)pe o linie trasată cu creionul la 1 cm de marginea inferioară. Aplicarea se face cu ajutorul unor micropipete calibrate cu mercur înainte de picurare, vîrful micropipetei se şterge cu o bucăţică de hîrtie de filtru. După aplicarea soluţiilor, uscarea bateriei se face fie la temperatura camerii, fie prin introducerea acesteia într-o etuvă încălzită la aproximativ 40°C timp de 15 — 20 minute.

Camera de cromatografiere, irigarea. Pentru cromatografiere a fost utilizată camera prezentată în fig. 2, ermetizată cu chit şi fîşii de cauciuc. Mărimea camerii a corespuns pentru irigarea simultană a 1 — 3 baterii. Cu cîteva ore înainte de cromatografiere, atmosfera camerii a fost saturată cu vapori de apă. Pentru irigare, bateriile se suspendă în cameră cu ajutorul clemelor, în aşa fel încît partea inferioară a acestora să fie scufundată în solvent pe o distanţă de 1,5 cm. Această distanţă poate fi bineînţeles variată de la caz la caz, în aşa fel încît cu ajutorul ei se reglează şi viteza de irigare.

Evaluarea cantitativă. Pe bateriile developate se obţin coloane (benzi) colorate sau fluorescente, cu lungimea corespunzătoare cantităţii de substanţă dozată, adusă pe cromatogramă. Cu ajutorul unei rigle se măsoară lungimea coloanelor respective. Lungimea coloanelor exprimată în mm se reprezintă pe hîrtie milimetrică în funcţie de logaritmul concentraţiilor corespunzătoare fiecării lungimi. Astfel, cu ajutorul celor 5 puncte corespunzătoare primelor 5 cromatograme, se obţine o dreaptă de etalonare. În mod asemănător se măsoară lungimea coloanei corespunzătoare soluţiei de determinat, pe cea de a şasea cromatogramă. Extrapolînd pe grafic, se obţine cantitatea de substanţă cautată, cuprinsă în volumul de soluţie adusă pe o cromatogramă.

Pregătirea hîrtiei îmbibate cu oxid de aluminiu.

Reactivi :

1. Soluţie de sulfat de aluminiu 5 %
2. Soluţie hidroxid de sodiu 10 %
3. Soluţie saturată de bicarbonat de sodiu.

Soluţiei de sulfat de aluminiu i se adaugă în porţiuni mici, hidroxid de sodiu, pînă la început de precipitare (turbureală). Se mai adaugă 5 ml hidroxid şi se agită puternic. Soluţia se aduce într-o vană emailată, în care se scufundă coala de hîrtie pe care o prelucrăm. După aproximativ 10 minute, hîrtia este scoasă şi uscată la aer. După uscare, hîrtia este scufundată în soluţia de bicarbonat de sodiu, pe un timp de 10 minute. Se usucă din nou la aer şi se spală cu apă distilată. Hîrtia astfel pregătită este lăsată să stea timp de 3 zile, înainte de utilizare. Decuparea, irigarea, developarea şi evaluarea cantitativă se face în mod identic cu hîrtia netratată, descrisă anterior.

Metoda descrisă a fost aplicată pînă în prezent la dozarea hidrazinei, amoniacului, ureei, molibdenului şi uraniului, obţinîndu-se rezultate satisfăcătoare. Eroarea maximă a metodei a fost de ± 8 %.

Bibliografie

[1] *Consden R., Gordon A. H., Martin A. I.* : Biochem J. *38*,224, 1944.

[2] *Cramer Fr.* : Papierkromatographie, Verlag Chemie 1953

[3] *Balston I. N., Talbot D. E.* : A gide to Filter Paper and Celulose Powder Chromatography, Londra 1952.

[4] *Block, Lestrange, Zweig* : Bumajnaia cromatografia. I. N. Moscova 1954.

[5] *Hais, Mačec* : Papirova Chromatografia C.S.A.V. Praha 1955.

[6] *Costeanu N. D.* : Microchimica Acta 1938 III, 2, 136. Bul. Soc. Chim. *3* 1527, 1936, Journ. Pharm. Chim. *25* 101/1937.

[7] *Berry H. K., Kain L.* : Arch. Biochem, *24*,179, 1949. *Hoyo S.* : C. A. *45* 1188, 1951. *Polson A.* : Biochim. Biophys. Acta *2* 575, 1948.

[8] *Block R. I.* : Anal. Chem, *22* 1327, 1951. *Boissonnas R. A.* : Helv. Chim. Acta *33* 1966, 1950

[9] *Fischer R. B., Parsons D. S., Holmes R.* : Nature *164*, *183*,1949. *Fischer R. B., Parsons D. S., Morrisson G. A.* : Nature *161*,*263* 1948. *Powden* : *Biochem J. 48* 327,1951.

[10] *Block R. I.* : J. Science *108*,608, 1948. *Bull. H. B., Hahn I. V., Babtist V. A.* : J. Am. Chem. Soc. *71*,550, 1950. *Rackland L. B., Blatt I. L., Dunn M. S.* : Anal. Chem. *23*,1142, 1951.

[11] *Vavruch şi colaboratori* : Chem. Listy *12* 1782, 1955

[12] *Szántai I.* şi *Gál* : Lucrarea nepublicată (Inst. Ig. Cluj)

[13] *Werner Mathias* : Der Züchter *24* II. 12. 1954.

[14] *Flood C.* : Anal. Chem. *120*, 1940 324.

[15] *Kakita Y., Goto H.* : Sci. Rep. R.I.T.U.A. *2* (6) 837, 1950.

DOCUMENTARE

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerile indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

ÎNTREBUINȚAREA ACIDULUI PERCLORIC ȘI PERICOLUL PE CARE ÎL PREZINTĂ ÎNTREBUINȚAREA LUI

Acidul percloric a devenit în ultimul timp un reactiv foarte mult utilizat, din cauza proprietăților avantajoase și multiple. El poate servi în chimia analitică la formarea sărurilor alcaline greu solubile, la dizolvarea metalelor, aliajelor și a minereurilor, la deshidratări, la oxidări la temperaturi relativ ridicate, la precipitarea bazelor organice și la titrări în soluții neapoase.

Acidul percloric anhidru este foarte instabil și poate exploda chiar la temperatura camerei, din cauza descompunerii, fără nici un impuls vizibil. Nu se recomandă nici prepararea, nici stocarea acestui produs, decît în cazuri speciale.

Acidul percloric pînă la o concentrație de 73% este complet stabil. La distilarea unei soluții, diluate de acid percloric, se distilă la 203° C un amestec azeotrop cu un conținut de 72,7% $HClO_4$. Acidul percloric nu acționează ca un agent de oxidare la temperatura camerei; de exemplu iodura de potasiu nu eliberează iod elementar în prezența acidului percloric la rece. Toate sărurile acidului percloric sînt solubile în apă, cu excepția celei de potasiu, rubidiu și cesiu.

Utilizarea cea mai cunoscută a acidului percloric este aceea la determinarea potasiului sub formă de $KClO_4$. La această analiză se adaugă la soluție, pentru micșorarea solubilității percloratului de potasiu, alcool etilic. La această determinare au avut loc de multe ori explozii puternice, probabil din cauza formării esterului etilic al acidului percloric. Din cauza pericolului de explozie se recomandă înlocuirea acidului percloric cu sodiu de tetrafenilbor, la determinarea cantitativă a potasiului.

La folosirea acidului percloric la dizolvarea metalelor și a aliajelor, trebuie să se ia în considerație, că amestecul de hidrogen și vapori de acid percloric este exploziv la 215°C, din cauza acțiunii catalitice a părților metalice fin divizate în spuma care este pe deasupra lichidului. Pentru evitarea accidentelor trebuie să fie utilizat un acid de 60%, care avînd un punct de fierbere de numai 160°C, nu mai prezintă acest pericol. Se recomandă, de asemenea, folosirea unor vase cu deschizături largi, pentru a putea facilita evacuarea rapidă a vaporilor de acid percloric și pentru evitarea supraîncălzirii locale. Antimoniul și bismutul metalic, precum și compușii lor pot cauza de asemenea explozii în contact cu acid percloric fierbinte. De aceea în aceste cazuri nu trebuie să se lucreze cu un acid percloric de o concentrație peste 40 %.

La analiza silicaților se face uz de proprietatea deshidratantă a acidului percloric, la precipitarea cantitativă a acidului silicic. Această metodă este mai simplă și mai eficace decît cea cu acid clorhidric. Aci nu există nici un pericol de explozie, deoarece nu sînt prezenți compuși cu care ar putea reacționa acidul clorhidric.

Sărurile acidului percloric sînt compușii oxigenați cei mai stabili ai clorului. Dintre aceștia, percloratii de bariu și de stronțiu sînt mult utilizați pentru artificii, percloratul de amoniu nefiind sensibil la lovire, se întrebuințează în explozivi în locul cloraților. Percloratul de magneziu poate fi întrebuințat în loc de pentoxid de fosfor la uscarea diverselor produse și la absorbția calitativă a amoniacului, prin formarea unui complex diaminic, care este stabil pînă la aproximativ 150°C. La folosirea percloratului de magneziu la uscarea solvenților organici, trebuie să fie luat în considerare că acesta poate conține cantități mici de acid percloric, care acționează prin formarea unui ester și cauzează explozie.

La distrugerea oxidativă a substanțelor organice cu acid percloric, trebuie să se lucreze cu cea mai mare atenție. Se recomandă de a nu folosi singur acidul percloric, ci în amestec cu acid azotic, sau acid sulfuric.

Bazele organice formează în majoritatea cazurilor săruri ușor cristalizabile cu acid percloric, din care motiv acesta poate servi la separarea compușilor care nu pot fi obținuți altfel sub formă cristalină. Există însă pericol de explozie, care a cauzat deja accidente grave.

Acidul percloric se utilizează foarte mult în soluție de acid acetic, la titrarea bazelor slabe organice, la așa numite titrări în soluții neapoase. Avînd în vedere condițiile titrării (temperatura camerei, soluții diluate) nu s-au semnalat cazuri de accidente la aceste lucrări.

În concluzie se poate constata că acidul percloric, dacă este folosit cu precauția cuvenită, este un reactiv foarte util și multilateral, care trebuie să fie utilizat numai de chimiști, cu o experiență corespunzătoare.

02—1—023

UTILIZAREA TRITIULUI ÎN CERCETĂRI CHIMICE INDUSTRIALE

Tritiul rezultă în cantități importante la reactoare nucleare, din izotopul litiului cu greutate atomică 6. El are o perioadă de înjumătățire de 12,4 ani și emite particule β cu o energie medie de 5,7 keV. Prin folosirea unui contor, se poate detecta o parte tritiu în $10^{13} - 10^{18}$ părți hidrogen. Introducerea tritiului în moleculele organice într-o poziție bine determinată se poate realiza prin reducere cu hidrură de litiu-aluminiu, cu borhidrură de litiu, sau cu borhidrură de sodiu, care conțin tritiu. Tritiul poate fi introdus direct în aceste hidruri prin schimbarea directă a hidrogenului, cu ajutorul unui amestec gazos de hidrogen-tritiu, la temperaturi ridicate. O altă metodă de introducere a tritiului în compuși organici constă în iradierea compusului, în amestec de săruri de litiu, într-un reactor nuclear cu neutroni termici. Acești compuși organici cu un conținut în tritiu pot fi folosiți la determinările de structură sau la elucidarea mecanismelor de reacție.

S-a folosit, de asemenea, un amestec de deuteriu și tritiu cu hidrogen ca elemenți marcați, pentru studierea unor reacții chimice.

02—1—024

FLUORURA DE PERCLORIL

Prin electroliza percloratului de sodiu în mediu de acid fluorhidric, se obține fluorura de percloril, ClO_3F sub forma unui gaz, care se solidifică la temperatura de —146°C. Fluorura de percloril are o stabilitate termică foarte mare și este un oxidant puternic, care menține arderea. Ea este stabilă și față de apa fierbinte. Se pare că fluorura de percloril va avea o întrebuințare în industria de explozivi.

02—1—025

TEHNOLOGIA BERILIULUI

Beriliul este un metal foarte important în industria nucleară, fiind foarte transparent față de neutronii termici. Dezavantajul acestui metal este ductibilitatea mediocră.

Beriliul metalic se obţine prin descompunerea termică a fluorurei duble de beriliu şi de amoniu în vederea obţinerii fluorurei de beriliu şi apoi reducerea acesteia cu ajutorul magneziului metalic la 900°C. Se obţine un beriliu de o puritate de 99,5 %. Prin electroliza în topitură a clorurei de beriliu, folosind drept catod nichel şi ca anod grafit, se poate obţine, de asemenea, beriliu metalic, care după topire în vid, conţine cca $2^0/_{00}$ impurităţi din care $1^0/_{00}$ oxigen.

Ductibilitatea beriliului din comerţ depinde de granulaţia cristalelor din structura acestui metal. Beriliul obţinut prin sinterizare are o structură fin granulată, deoarece fiecare granulă este acoperită cu o peliculă fină de oxid de beriliu, care serveşte ca strat protector. Sinterizarea se execută cu praf de beriliu, cu dimensiunea maximă de 73μ, la 1050 ...1150°C, la o presiune de 6,3—15,8 t/cm².

Beriliul metalic rezistă la apă şi nu se oxidează la aer sub 600°C. Din cauza tocixităţii foarte mari, beriliul trebuie să fie manipulat cu cea mai mare grijă.

02—1—026

PREPARAREA URANIULUI METALIC PRIN REDUCEREA TETRAFLUORUREI DE URANIU CU MAGNEZIU Prin reducerea tetrafluorurei de uraniu cu magneziu, se poate obţine uraniu metalic foarte pur, în mod rentabil, conform reacţiei :

$$UF_4 + 2\,Mg \rightarrow U + 2\,MgF_2$$

Această reducere se execută într-un aparat închis, sau într-o bombă, căptuşită prin tasare cu un strat de circa 12 mm var ars, care serveşte drept material refractar. La reducerea tetrafluorurei de uraniu, cu magneziu, se degajă mai puţine calorii, decît la reducerea cu calciu metalic, însă tensiunea de vapori a magneziului la temperatura reacţiei este mult mai mare decît cea a calciului. Folosirea magneziului în loc de calciu la obţinerea uraniului este justificată prin faptul că magneziul din comerţ este în general mult mai pur decît calciul bidistilat şi preţul magneziului este de 5—10 ori mai ieftin decît cel al calciului. În afară de acestea, pentru fabricarea aceleaşi cantităţi de uraniu este necesar de a întrebuinţa de 1,6 ori mai mult calciu decît magneziu. Reducerea cu ajutorul magneziului se execută la temperatura de 550 ... 730°C, într-un cuptor. La şarje de cîte 145 kg tetrafluorură de uraniu se obţin randamente medii de 98 % uraniu.

02—1—027

O NOUĂ METODĂ DE STUDIERE A DEZINTEGRĂRII NUCLEARE Trei elemente radioactive, şi anume izotopii ceriului cu greutăţi atomice de 139 şi 141, precum şi neodimiul 147 au fost răcite la temperatura de 0,003° K. La această temperatură în imediata apropiere a punctului zero absolut, mişcarea termică a atomilor devine atît de redusă, încît nucleele atomice se înşiră într-o anumită direcţie în reţeaua spaţială a cristalelor. Această orientare spaţială se manifestă la observarea radiaţiunii emise. Prin mărirea gradului acestui efect direcţional se pot obţine informaţii preţioase asupra dezintegrării nucleare, respectiv asupra mecanismului acestui proces.

02—1—028

COMPUS MAGNETIC S-a preparat un nou compus intermetalic, cu proprietăţi magnetice permanente, care este din punct de vedere chimic un compus magan-bismut, MnBi, foarte pur.

Compusul se prepară prin măcinarea foarte fină a celor două metale într-o atmosferă de heliu, pentru prevenirea arderii. spontane a amestecului. Amestecul se introduce apoi într-un vas de sticlă închis, într-o atmosferă de heliu şi se încălzeşte pînă la circa 271°C (p.t. al bismutului), cînd are loc reacţia chimică între cele două metale. Compusul rezultat se macină foarte fin şi praful obţinut se înglobează într-un liant de masă plastică. Apoi particulele sînt supuse unui cîmp magnetic, prin care ele obţin o structură orientată şi sînt turnate în forme. Prin folosirea liantului din masă plastică, magnetul nu conduce electricitatea şi poate fi tăiat şi prelucrat mecanic. MgB rezistă de 10 ori mai mult la demagnetizare, decît magnetourile folosite pînă în prezent.

02—1—029

SILICIU FOARTE PUR S-a obţinut siliciu foarte pur, care nu conţine decît 1 parte bor la 10 miliarde părţi de siliciu. Acest siliciu are o rezistenţă de peste 3000 Ω şi a fost obţinut cu ajutorul procedeului de rafinare prin „topire în zone". Borul este eliminat din siliciu prin reacţii cu vapori de apă în stare topită ; borul se evaporă sub forma unui produs de oxidare.

Siliciul extra pur se întrebuinţează la fabricarea tranzistorilor cu proprietăţi îmbunătăţite şi la alte instrumente, unde se întrebuinţează substanţe semiconductoare.

02—1—030

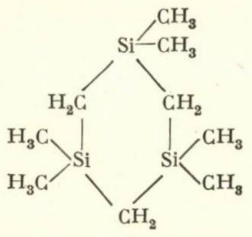
O NOUĂ SINTEZĂ A HIDRAZINEI Prin reacţia ureei cu un metal, care poate lega oxid de carbon, se formează pe lîngă carbonilul metalului respectiv, hidrazină. Ca metal se întrebuinţează nichel sau fier. Dacă se lucrează la 132°C, atunci se obţine atît hidrazina, cît şi carbonilul, sub formă de produse gazoase. Carbonilul se descompune însă imediat, deoarece metalul funcţionează aci numai drept catalizator. Ca produs secundar se formează 20 % semicarbazidă, socotită după cantitatea ureei intrate în reacţie. Randamente mai bune în hidrazină se obţin, dacă se lucrează la 40 ... 60°C, folosind nichel drept catalizator. Se obţine hidrazină în stare lichidă, iar tetracarbonilul de nichel format, se supune descompunerii termice şi nichelul metalic rezultat, se recirculă.

02—1—031

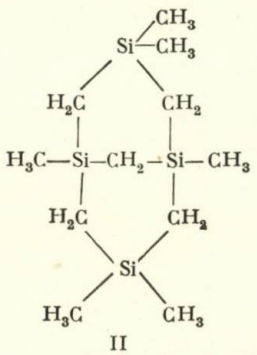
Chimie Organică

HIDROCARBURI CICLICE CU UN CONŢINUT ÎN SILICIU Prin descompunere termică a tetrametilului de siliciu la circa 700°C se formează pe lîngă compuşi gazoşi, substanţe lichide vîscoase, albe cristaline, galbene fuzibile şi amorfe insolubile şi infuzibile. Compuşii gazoşi constau din H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6 şi alchilsilane simple ca de exemplu $(CH_3)_3$ SiH. Ceilalţi compuşi sînt mai ales hidrocarburi ciclice, care conţin siliciu. Dintre aceştia au fost izolaţi : compusul I $Si_3C_9H_{24}$ şi II $Si_4C_{11}H_{28}$, şi un compus cristalin alb cu 5 atomi de siliciu în moleculă. A fost izolat un compus galben, p.t. 60°C, avînd o greutate moleculară de circa 500, precum şi o substanţă macromoleculară, insolubilă, avînd culoare galben-brună. Toţi compuşii sînt rezistenţi la alcali, ceea ce arată, că atomii de siliciu sînt legaţi de atomii de carbon într-o molecuiă ciclică. Randamentele cele mai bune în compuşi macromoleculari se obţin la 720°C,

timp de 2 — 5 minute, urmată de răcirea bruscă a compuşilor de reacţie cu aer lichefiat.



I



II

02—2—018

OBŢINEREA HIDROCARBURILOR AROMATICE FLUORURATE Hidrocarburi aromatice fluorurate, greu accesibile, pot fi obţinute într-o singură fază din compuşi aromatici, care conţin grupe clor sau nitro labile prin încălzirea lor cu fluorura de potasiu anhidră în dimetilformamidă, sau dimetilsulfoxid, în absenţa apei. Astfel se obţine din 2,4-dinitroclorbenzen, cu un randament de 80 %, 2,4-dinitrofluorbenzen, din *o*-clornitrobenzen, cu un randament de 50 %, *o*-fluornitrobenzen, din 2,3,5,6-tetraclornitrobenzen, 2,3,5,6-tetraclorfluorbenzen.

02—2—019

ÎNTREBUINŢAREA ELEMENTELOR DIN GRUPA PĂMÎNTURILOR RARE ÎN INDUSTRIA PETROCHIMICĂ Oxizii elementelor din grupa pămînturilor rare pot fi întrebuinţaţi în industria petrochimică drept catalizatori de dehidrogenare la fabricarea benzinei cu o cifră octanică ridicată.

Oxizii de neodimiu şi de samariu catalizează dehidrogenarea ciclohexanului în benzen la 545° C. Hidrocarburile parafinice, ca *n*-heptanul şi *n*-octanul pot fi dehidrogenate şi ciclizate, de asemenea, la temperatura de 525° C.

Cercetările de laborator au arătat că oxizii pămînturilor rare pot avea un rol important în sinteza cauciucului sintetic şi a maselor plastice, precum şi în alte reacţii chimice.

Este de remarcat că prin dezvoltarea industriei titanului şi a reactoarelor nucleare, elementele din grupa pămînturilor rare devin tot mai mult accesibile, fiind produse secundare uşor recuperabile.

02—2—020

OXIDAREA COMPUŞILOR ORGANICI CU SOLUŢII APOASE DE PERSULFAT Soluţii apoase de persulfat, în prezenţa metalelor grele, şi în special a argintului, pot declanşa uşor radicali liberi. Oxidarea are loc în poziţie α la un substituent principal şi dă de multe ori randamente mari. Compuşii aromatici, cu catene laterale alifatice se oxidează exclusiv în poziţia α faţă de nucleu, prin formarea cetonelor, sau a hidrocarburilor bimoleculare. Acizii carboxilici alifatici, care au o ramificaţie în poziţia α, se oxidează în această poziţie, rezultînd alcooli, cetone sau în cazul acizilor aril-alchilcarboxilici, eventual produse bimoleculare. Se scindează concomitent bioxid de carbon. Aminele alifatice primare se oxidează în aldehide, prin dezaminare concomitentă şi se condensează împreună sub formarea aldiminelor.

02—2—021

OBŢINEREA GLICERINEI La o soluţie apoasă de acroleină 3 — 25 % se adaugă, în prezenţă de tetroxid de osmiu, care serveşte drept catalizator, în cantităţi de 0,4 — 2 %, calculată după greutatea acroleinei, apă oxigenată la temperaturi de 20 ... 40° C. Se formează o soluţie de aldehidă glicerinică, care se transformă prin hidrogenare în glicerină.

02—2—022

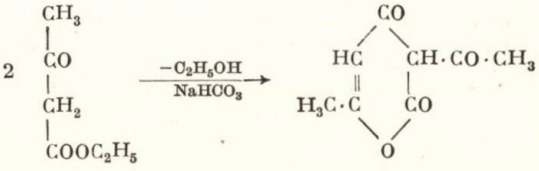
HIDRATAREA 2-BUTENEI ÎN FAZA GAZOASĂ Formarea alcoolului butilic secundar din 2-butenă, s-a obţinut prin hidratare cu vapori de apă, în prezenţa unui catalizator, preparat din acid boric şi acid fosforic, la temperatura de 382 ... 387° C şi la presiuni de pînă la 612 at. Catalizatorul a fost folosit atît ca atare, cît şi pe un suport de gel de silice şi alumină. S-a obţinut o conversie maximă de 8,5 mol %. S-a observat că conversia creşte cu creşterea presiunii, însă peste 510 at a avut loc şi o polimerizare foarte accentuată. Pe lîngă alcool butilic secundar s-au format metil-etil cetonă şi urme de alţi compuşi organici.

02—2—023

OXIDAREA AMIDONULUI DE PORUMB S-a studiat oxidarea amidonului de porumb cu hipoclorit. Prin hidroliza produsului oxidat s-au putut izola *D*-glucoză, acid *D*-eritronic şi γ-lactona a acestui acid precum şi acid glioxalic.

02—2—024

ACIDUL DEHIDRACETIC Acidul dehidracetic este o nouă substanţă antiseptică, din seria compuşilor piranici. Cu toate că acest produs era cunoscut încă din anul 1874, proprietatea antiseptică a acestuia a fost descoperită recent. Acidul dehidracetic este lipsit complet de toxicitate, este fără gust, miros şi culoare. Se obţine prin încălzirea îndelungată a esterului aceto-acetic în prezenţa cantităţilor mici de substanţe alcaline, ca de exemplu bicarbonat de sodiu :



Drept produs secundar se formează cantităţi mici de ester etilic al acidului izodehidracetic.

Biochimia acidului dehidracetic este încă puţin cunoscută. Se crede că activitatea lui antiseptică este cauzată de împiedicarea activităţii enzimului succinodehidrogenazei printr-un mecanism încă nelămurit.

Prin cercetări microbiologice s-a putut constata că acidul dehidracetic este eficace mai ales contra mucegaiurilor şi drojdiilor fiind mai activ în mediu acid decît în cel alcalin sau neutru.

În majoritatea cazurilor, acidul dehidracetic este mult mai eficace decît acidul benzoic, la conservarea produselor alimentare. În general, folosit într-o concentraţie de 0,2 %, acidul dehidracetic împiedică timp de luni de zile orice mucegăire. Acidul dehidracetic este un agent fungistatic mai eficace, decît *p*-oxi-benzoat de butil.

În dermatologie, în special la sugaci, acidul dehidracetic este foarte eficace la prevenirea şi vindecarea bolilor de piele cauzate de ciuperci, sau alte microorganisme.

O altă folosire foarte importantă a găsit acidul dehidracetic la prepararea pastelor de dinţi antiseptice, deoarece prin distrugerea florei bacteriene a gurii, fermentarea acidă este complect eliminată, formarea ceriei dentare este împiedicată. Încercările executate la o clinică dentară au dovedit că acidul dehodracetic este una din substanţele antiseptice bucale cele mai eficace.

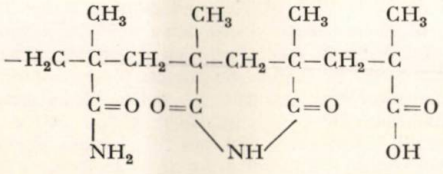
02—2—025

Macromolecule

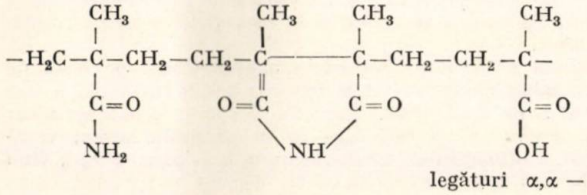
TITANAT DE BUTIL Esterii acidului ortotitanic, avînd formula generală $Ti(OR)_4$ se formează din tetraclorură de titan şi alcoolaţii metalelor alcaline. Titanatul de butil este un lichid vîscos incolor. Produsul din comerţ conţine 25% bioxid de titan. Prin acţiunea apei sau a umidităţii aerului titanatul de butil se descompune hidrolitic, se gelifică şi se transformă apoi într-un praf format din $TiO_2.H_2O$. La hidroliza cu acid acetic, sau cu solvenţi organici apoşi, se formează titanat de butil polimer. Lacuri din titanat de butil şi bronz de aluminiu rezistă bine la 550°C. O peliculă de titanat de butil poate servi, după hidroliză, la impermeabilizarea textilelor, pieilor, lemnului şi materialelor de construcţie. Titanatul de butil accelerează catalitic polimerizarea răşinilor siliconice. La hidroliza titanatului de butil cu silanoli, se formează organosiloxane ale titanului, cu legături chimice Si-O-Ti, care dau pelicule tari şi durabile. Prin adăugarea titanatului de butil la lacuri de ulei, uscarea acestora poate fi accelerată foarte mult. Titanatul de butil reacţionează cu grupele hidroxilice ale uleiului de ricin şi se întrebuinţează sub această formă drept plastifiant la lacurile de nitroceluloză.

02—4—002

PREPARAREA POLIMETACRILAMIDEI Polimetacrilamida este un compus polimer, solubil în apă. Se transformă foarte uşor în imidă, pe de altă parte, grupele amidice se transformă uşor din nou, în grupe carboxilice. La polimerizare se formează legătura α, β, şi α, α — β,β conform formulei structurale :



legături α, β



legături α,α — β,β

Ambele forme sînt prezente de obicei în aceeaşi moleculă concomitent. Prezenţa grupelor imidice depinde de temperatura polimerizării. Acestea se formează mai ales la temperaturi de peste 65°C, sau dacă polimerizarea are loc în soluţii mai concentrate. Formarea grupelor imidice poate fi catalizată prin prezenţa acizilor tari. Se pot obţine produse cu 40—45 mol% grupe imidice şi cu 10 mol% grupe carboxilice libere. Metacrilamida monomeră poate fi obţinută din clorură de metacril, în soluţie benzenică, prin barbotare de amoniac uscat. Condiţiile reacţiei sînt destul de dificile, însă produsul obţinut este de bună calitate, şi este uşor de separat din amestecul de reacţie. La o altă metodă se întrebuinţează drept materie primă metacrilat de metil, care este uşor accesibil. Acesta se agită cu o soluţie concentrată de amoniac, la temperatura camerei, timp de o săptămînă. Dezavantajul acestei metode este obţinerea monomerului pur din soluţie apoasă ceea ce este dificil.

Polimetacrilamida, fără separarea metacrilamidei monomer a fost obţinută în modul următor :

100 g metacrilat de metil a fost agitat timp de o săptămînă la temperatura camerei, cu 400 ml soluţie concentrată de amoniac. Apoi soluţia se încălzeşte, sub vid, la 70 ... 75°C pentru a putea îndepărta amoniacul în exces şi alcoolul metilic, care a fost pus în libertate. Rezultă o soluţie apoasă de metacrilamidă.

În vederea polimerizării, soluţia de metacrilamidă se introduce într-un vas prevăzut cu un agitator şi se polimerizează la 70°C, timp de 3—4 ore, folosind drept catalizator 0,5—1 g persulfat de amoniu. Se obţine o soluţie siropoasă, din care se poate obţine polimerul prin precipitare, prin solvenţi organici, în care el este insolubil, sau cu ajutorul unor acizi. La precipitare cu solvenţi, se poate folosi de exemplu un volum de 3—4 ori mai mare de alcool metilic, sub agitare energică. Polimetacrilamida se separă sub formă de masă fibroasă albă. Aceasta se spală de mai multe ori cu alcool metilic şi se usucă la aer. Produsul obţinut a avut următoarea compoziţie : umiditate 12,4%, azot 11,75%, 43,1 mol% grupe amido, 43,1 mol% grupe imido, şi 9,4 mol% grupe carboxilice. Polimetacrilamida obţinută se umflă în apă şi se formează o soluţie vîscoasă şi limpede, la încălzire.

Polimerul obţinut prin precipitare cu acid sulfuric este hidrofob şi nu poate fi dizolvat, decît în prezenţa unor cantităţi mici de alcali, prin încălzire şi agitare mai îndelungată.

Mai uşor solubilă este polimetacrilamida precipitată cu acid acetic diluat, însă şi ea necesită cantităţi mici de alcali la dizolvarea în apă.

02—4—003

COMPUŞI MACROMOLECULARI ORGANO-BORICI În vederea obţinerii compuşilor organo-borici, care pot fi folosiţi la temperaturi înalte drept lubrefianţi, mase plastice, lichide pentru frîne etc. a fost elaborată o nouă sinteză a borazolilor alchilaţi şi arilaţi ; unii dintre aceşti compuşi, ca de exemplu hexametilborazolul, are o rezistenţă termică foarte mare rezistînd la temperaturi de peste 482°C. Un polimer uleios, *n*-butilborimidă este stabil la fierbere cu o soluţie alcalină de apă oxigenată. Acest compus a fost obţinut din diclorură de *n*-butilbor şi amoniac lichid, în prezenţa sodiului metalic. Prin modificarea esenţială a procesului s-au putut obţine randamente cantitative. deschizînd o cale practică de sinteză a borazolilor substituiţi cu bor. Prin folosirea aminelor în loc de amoniac şi lucrînd cu halogenuri alchil şi aril borici se pot obţine compuşi macromoleculari, cu grupe funcţionale atît la atomii de bor, cît şi la atomii de azot, din nucleul borazolic.

02—4—004

SINTEZA RĂŞINILOR SCHIMBĂTOARE DE IONI Schimbătorii de ioni pot fi obţinuţi prin două metode generale, şi anume : prin policondensare şi prin polimerizare (sau copolimerizare). La prima metodă se porneşte de la un compus solubil conţinînd grupa activă a răşinei, care se tratează cu un agent de condensare, ca de exemplu formaldehida, sau o alta aldehidă, în vederea formării reţelei spaţiale. În urma condensării, amestecul de reacţie iniţial lichid, se solidifică prin formarea răşinei respective. La condensare se scindează concomitent o moleculă de apă, sau un alt compus de greutate moleculară mică, drept produs secundar de reacţie.

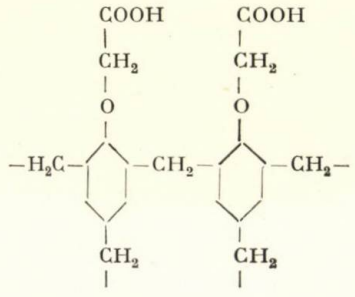
La polimerizare (sau copolimerizare) se formează compuşi macromoleculari tridimensionali prin reacţii de adiţionare ale compuşilor vinilici. Spre deosebire de condensare, aici nu se formează nici un produs secundar, ca de exemplu apă.

La formarea răşinilor schimbătoare de ioni obţinute prin polimerizare, grupa ionică a răşinei poate fi conţinută în monomer, sau se poate forma întîi macromolecula tridimensională, în care se introduce apoi ulterior, printr-o reacţie chimică, grupa funcţională caracteristică reactivă în schimbător de ioni. Schimbătorii de ioni cu grupe carboxilice, pe bază de acid acrilic, sau metacrilic sînt exemple pentru primul caz, iar pentru al doilea caz se poate menţiona schimbătorul de ioni obţinut prin copolimerizarea stirenului cu divinil benzen şi sulfonarea răşinei formate, în vederea preparării schimbătorilor cationici, respectiv clormetilarea

urmată de o reacţie cu amine, prentu obţinerea schimbătorilor anionici.

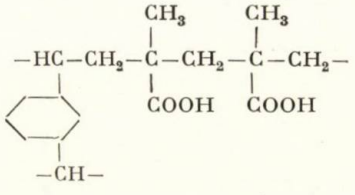
Schimbătorii de ioni cationici, care conţin, ca grupe active exclusiv grupe fenolice, nu mai sînt fabricaţi din cauza nestabilităţii lor chimice şi a capacităţii de schimb reduse. Însă schimbătorii cationici, care conţin grupe fenolice pe lîngă grupe carboxilice, sînt mult utilizaţi. Răşini condensate pe bază de acid 3,5 — dihidroxi benzoic (acid 1,3, 5 — rezorcilic) cu formaldehida sînt cunoscute sub denumirea de Wofatit C.

Prin condensarea acidului fenoxiacetic cu formaldehidă în mediu tare acid la 115°C, se formează răşini cationice de tip



care sînt stabili contra alcalilor şi contra agenţilor de oxidare din cauza grupei fenolice esterificate, prezente în moleculă.

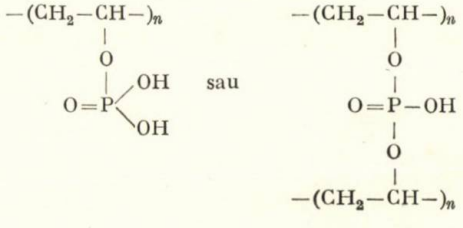
O răşină cationică tipică carboxilică, obţinută prin copolimerizare este cea formată din 90 % acid metacrilic şi 10 % divinilbenzen, la 60°C într-un aparat închis ermetic, în prezenţa de 1 % peroxid de benzoil, care serveşte drept catalizator. Aceasta are următoarea structură chimică.



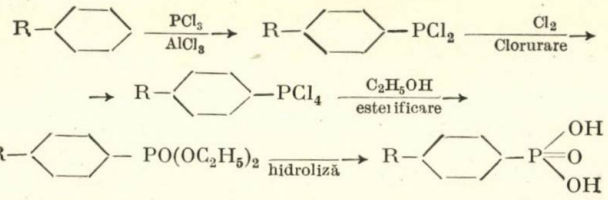
Răşini similare se pot obţine prin copolimerizarea acrilatului de etil cu divinilbenzen şi saponificarea grupei esterice, în vederea punerii în libertate a grupelor carboxilice.

Schimbători de ioni cationici din surse naturale, conţinînd grupe carboxilice, se obţin prin tratarea soluţiilor de alginat de sodiu, cu acid clorhidric. Se precipită acid alginic, care are o selectivitate foarte pronunţată faţă de ionii ferici. Acesta nu poate fi utilizat decît în soluţii acide.

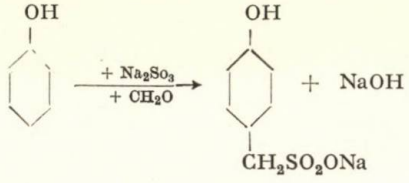
Cationiţi cu un conţinut de acizi fosfonici, se obţin, de exemplu, prin fosforilarea alcoolului polivinilic cu oxi-clorură de fosfor, pentoxid de fosfor, sau acid ortofosforic. Rezultă compuşi de tip următor :



Dintr-o răşină polistirenică cu reţea spaţială tridimensională se pot obţine schimbători cationici în modul următor (R reprezintă restul scheletului polistirenic).



Dintre schimbătorii de ioni cationici, cei mai răspîndiţi sînt cei care conţin ca grupe active, grupe sulfoacide. Prima răşină de acest tip a fost cea obţinută prin condensarea polifenolilor din extractul tanant din lemn de quebracho cu formaldehidă, în prezenţa sulfitului. Răşina cationică Wofatit P se obţine prin condensarea fenolului cu bisulfit de sodiu şi formaldehidă în mediu alcalin la 95 ... 100°C. Se formează sarea de sodiu a acidului *p*-cresol—ω—sulfonic, conform reacţiei :



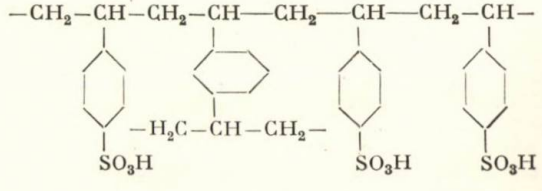
Apoi amestecul de reacţie se răceşte la 50°C şi se condenseză din nou cu un exces de fenol şi formaldehidă. Din cauza reacţiei exoterme, temperatura se ridică pînă la 100°C şi masa se gelifică. Condensarea fenolului cu acid *p*-cresol-ω-sulfonic permite formarea reţelei spaţiale tridimensionale, din cauză că poziţia para a fenolului este nesubstituită, spre deosebire de acid crezolsulfonic care nu poate forma macromolecule lineare. Răşina gelificată se usucă la 90 ... 95°C şi apoi se tratează la 130°C cu acid sulfuric. Prin acest tratament rezistenţa chimică a răşinei se îmbunătăţeşte foarte mult.

Schimbătorul de ioni Wofatit K, care conţine grupe sulfonice nucleare, se obţine prin condensarea acidului benzaldehid — 2,4 — disulfonic în mediu acid cu rezorcină la 95°C şi apoi prin condensare în mediu alcalin cu formaldehidă a compusului trifenilmetanic rezultat la prima condensare.

Răşinile de mai sus, care conţin pe lîngă grupe sulfonice, fenolice şi eventual carboxilice, sînt polifuncţionale, fiecare grupă funcţională avînd o altă afinitate faţă de diferiţi ioni şi viteze de schimbare şi capacităţi de schimbare diferite. Din această cauză răşini polifuncţionale nu sînt recomandabile pentru folosire în cercetare şi în special la separări cromatografice.

Primul schimbător cationic monofuncţional pe bază de răşini polistirenice cu reţele spaţiale tridimensionale, a fost brevetat în anul 1942. Brevetul propune copolimerizarea unui derivat monovinilarilic, ca de exemplu stiren, viniltoluen, vinilnaftalină, viniletilbenzen, α — metil stiren, vinil clorbenzen sau vinlilxilen, cu un derivat polivinilarilic, ca de exemplu divinilbenzen, diviniltoluen sau divinilnaftalină şi sulfonarea copolimerului rezultat cu acid sulfuric sau cu acid clorsulfonic. Obţinerea unei reţele spaţiale tridimensionale este esenţială, deoarece un polistiren liniar sulfonat este solubil în apă. Divinilbenzenul asigură formarea legăturilor transversale între catene şi astfel formarea reţelei spaţiale şi insolubilitatea răşinei.

Formula structurală a unei răşini de acest tip este următoarea :



Răşina stiren-divinilbenzenică poate fi obţinută şi prin polimerizare în dispersie, în mediu apos. Granulaţia medie

a rășinei obținute depinde de condițiile experimentale, ca de exemplu de viteza agitării, de timpul agitării, de concentrație, etc.

Rășina obținută se sulfonează la 100°C cu un exces de acid sulfuric, în prezența sulfatului de argint, care servește drept catalizator. Viteza sulfonării descrește paralel cu creșterea granulației rășinei. Totuși capacitatea finală de schimb nu depinde de mărimea particulelor. Din această cauză chiar și rășini avînd particule mai mari, pot fi uniform sulfonate. Rășini, care conțin 17% divinilbenzen, dacă au fost umflate în toluen, pot fi sulfonate în 24 ore, în loc de o lună, cît durează sulfonarea rășinei netratate. După sulfonare, rășina se introduce în gheață, se spală și apoi se introduce într-o soluție de acid sulfuric 50 %. Aci rășina complet sulfonată se scufundă, iar cea incomplet sulfonată rămîne pe suprafață.

Rășinile schimbătoare de anioni pot fi împărțite în schimbători slab bazici și tare bazici. Primul tip se obține prin policondensare, iar cel de al doilea prin polimerizare (sau copolimerizare). Rășini tare bazice conțin în molecula lor întotdeauna grupe aminice cuaternare, pe cînd în cele slab bazice sînt prezente grupe aminice.

Primul schimbător anionic slab bazic a fost obținut prin condensarea anilinei și a *m*-fenilendiaminei cu formaldehidă în prezența acidului clorhidric. Rășini de acest tip însă au o capacitate de schimb mai mică decît cea calculată pe baza grupelor aminice prezente, probabil din cauza impedimentului steric. Rășini mai bune, ca de exemplu Wofatit M se pot obține prin condensarea unui amestec de *m*-fenilen diamină cu polietilen poliamine (dietilentriamină, trietilentetramina și eventual compuși superiori) în soluție de acid clorhidric. Soluția se răcește la 2 ... 3°C înaintea adăugării formaldehidei. După adăugare, temperatura se ridică la 65°C și masa se gelifică.

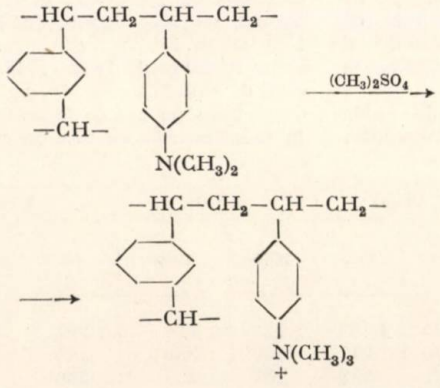
Rășini silimare au fost preparate din melamină, polietilenpoliamine, și formaldehidă.

Rășini schimbătoare de anioni, care conțin grupe fenolice, sînt în general mai puțin adecvate din cauza regenerării anevoioase, a stabilității chimice mai reduse și de multe ori a colorării soluției tratate.

Toți schimbătorii de anioni slab bazici prezintă dezavantajul că descrește capacitatea lor de schimb paralel cu creșterea *p*H-ului. Ei nu pot schimba anioni în mediul neutru, sau alcalin și nu absorb acizi foarte slabi, ca de exemplu acid carbonic, silicic sau boric.

Schimbătorii anionici tare bazici, nu prezintă nici una dintre aceste dezavantaje.

O metodă importantă pentru prepararea acestor rășini constă în cuaternizarea rășinilor cu rețele spațiale tridimensionale, care conțin grupe aminice terțiare. De exemplu se copolimerizează divinil benzen cu *p*-dimetilamino stiren, în prezența catalizatorului α,α′ — izobutironitril și copolimerul rezultat se tratează, în vederea cuaternizării cu sulfat de dimetil, sau cu un alt agent de alchilare :

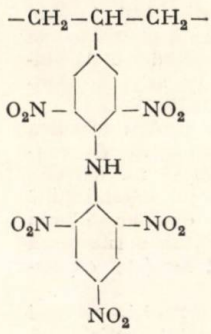


Prin polimerizare, în prezența catalizatorilor peroxidici a sărurilor de amoniu cuaternare, nesaturate se obțin, de asemenea, schimbători anionici tare bazici. Drept compuși nesaturați se întrebuințează de exemplu bromura de tetraalil amoniu sau de tetra β —metalil amoniu. Drept catalizator servește hidroperoxid de butil terțiar. Prin tratarea bromurilor aminelor policuaternare cu hidroxid de potasiu se obțin baze libere. Compușii alilici halogenați au dat rășini cu proprietăți îmbunătățite.

Rășini polistirenice clormetilate, cu rețele spațiale tridimensionale, reacționează cu anine terțiare, prin formarea rășinilor care conțin grupe aminice cuaternare.

Compușii clormetilați pot fi obținuți prin copolimerizarea divinilbenzenului cu eter β-cloretil vinilic, iar drept amine terțiare se pot întrebuința de exemplu trimetilamină, dimetilamină, piridină etc.

Recent au fost preparate rășini schimbătoare de ioni care își manifestă o selectivitate specifică pentru anumiți ioni. De exemplu prin reacția poliaminostirenului liniar cu picrilamină și nitrarea mai departe a compusului trinitro rezultat, se obține o rășină care absoarbe foarte selectiv ioni de potasiu. Această rășină are următoarea structură chimică, asemănătoare dipicrilaminei, care este un reactiv specific pentru potasiu :



Rășini schimbătoare de ioni de tipul complexonilor au fost, de asemenea, obținute, avînd și acestea selectivitate specifică, față de anumiți ioni. Astfel prin reacția unei rășini polistirenice clormetilate cu amoniac și apoi cu acid monocloracetic, respectiv cu iminodiaceto-nitril, urmată de hidroliză alcalină, se obține un schimbător selectiv pentru ioni polivalenți și în special pentru ioni de cupru. Rășina obținută prin policondensarea rezorcinei și acidului pirogalol carbonic cu formaldehidă absoarbe selectiv ioni de calciu. Prin introducerea mercurului în rășini fenol-formaldehidice se obțin rășini, care absorb selectiv mercaptani. Rășini, care pot scinda izomeri optici au fost, de asemenea, preparate.

Schimbători de ioni pentru scopuri speciale au fost preparați sub forma de țesături, plăci și foi. Un schimbător de cation de mare capacitate a fost obținut sub forma de țesătură prin fosfonarea bumbacului.

Recent au fost preparate membrane din schimbători de ioni. O membrană din schimbători de cationi este permeabilă pentru cationi, nu însă pentru anioni. Aceste membrane pot avea o mare importanță pentru demineralizarea apelor sărate, sau a apei de mare prin electrodializă.

În privința proprietăților rășinilor schimbătoare de ioni, trebuie menționat că stabilitatea lor termică, respectiv posibilitatea de utilizare a acestora la diferite temperaturi, variază în limite largi. Astfel un schimbător polistirenic sulfonat poate fi întrebuințat sigur la 100°C, pe cînd o rășină cu grupe amine cuaternare nu poate fi folosită decît la cel mult 40 ... 60°C.

Cu cît mai multe grupe active sînt prezente în schimbător, cu atît mai mare va fi capacitatea de schimb. Avînd în vedere însă că concomitent crește și hidrofilia rășinei, aceasta se va umfla mai mult și porii vor fi astupați, împiedicînd schimbul de ioni. De aceea trebuie să fie găsit întotdeauna un echilibru just între acești factori la sinteza schimbătorilor de ioni.

02—4—005

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Ştiri din U.R.S.S.

Conservarea chimică a furajelor constituie o problemă deosebită pentru asigurarea hranei şeptelului în perioada de iarnă. În această problemă cercetătorii sovietici au ajuns la concluzia că pe cale chimică se pot conserva orice fel de furaje, inclusiv acelea care nu se însilozează prin metodele obişnuite. Folosirea diferitelor preparate conservante determină scăderea accentuată a *p*H-ului masei însilozate pînă la 4,5—3,5, mediul acid avînd o acţiune nocivă atît asupra bacteriilor de putrefacţie, cît şi asupra bacteriilor de fermentaţie butilică. Prin inhibarea proceselor de fermentaţie se reduce considerabil şi pierderea de glucide din furaje, ceea ce asigură menţinere valorii lor nutritive.

O condiţie esenţială pentru folosirea substanţelor chimice ca agenţi de conservare, este ca acestea să nu exercite o acţiune nocivă asurpa organismului animal, ci dimpotrivă, dacă acest lucru este posibil, ele să constituie o substanţă nutritivă împreună cu furajele conservate.

Dintre conservanţii organici, cel mai eficace s-a dovedit acidul lactic, însă preţul de cost ridicat al acestui produs nu permite extinderea utilizării lui. Acidul formic, precum şi aldehida formică care sînt uşor accesibile şi posedă o acţiune bactericidă puternică, au o acţiune nocivă asupra protoplasmei celulelor animale.

Dintre produsele anorganice experimentate, bioxidul de sulf, sulfatul de sodiu, acidul sulfuric şi sulfatul de magneziu nu constituie mijloace eficace de conservare.

Conservanţi buni s-au dovedit a fi acidul clorhidirc şi fosforic; deşi acidul clorhidric este mai ieftin şi mai accesibil, se preferă, totuşi acidul fosforic deoarece acesta are o acţiune mult mai favorabilă asupra organismelor.

Lucrările cercetătorului sovietic R.I. Rimşa efectuate în perioada 1951—1955 au dovedit că acidul fosforic poate fi folosit cu succes pentru conservarea pastei de proteine şi vitamine precum şi pentru conservarea masei verzi de leguminoase. Pentru a se reduce consumul de acid fosforic, masa supusă conservării se aduce mai întîi la *p*H 4,0, după care se adaogă acid fosforic în proporţie de 4,28 kg la 1 tonă de masă verde.

Prin folosirea acidului fosforic ca mijloc de conservare, se îmgobăţeşte conţinutul în fosfor al furajelor însilozate, ceea ce măreşte sensibil, mai ales la trifoi şi lucerna, valoarea nutritivă a acestora.

*

Transportorii de căldură folosiţi pînă acum atît în industria chimică cît şi la reactorii nucleari prezentau fie dezavantajului unei stabilităţi termice reduse, — cazul substanţelor organice —, fie dificultăţi în exploatare, — cazul metelelor topite sau a sărurilor lor —.

Studiile efectuate recent de cercetătorii sovietici în ceea ce priveşte comportarea diferiţilor derivaţi halogenaţi ai aluminiului au arătat că aceştia posedă avantaje apreciabile în comparaţie cu ceilalţi agenţi termici folosiţi pînă acum.

Amestecul eutetic de clorură şi bromură de aluminiu are un punct de topire coborît (67°C) şi, în absenţa aerului, nu prezintă acţiuni corosive asupra fierului. De asemenea acest amestec nu este exploziv şi nici toxic, iar conductibilitatea termică este mai mare decît a substanţelor organice. Datorită acestor calităţi, amestecul de bromură de aluminiu şi clorură, cu un conţinut de 22—25 % în ultimul component prezintă importante avantaje tehnice şi economice.

* * *

Industria pentru prelucrarea maselor plastice în Egipt.

Industria pentru prelucrarea maselor plastice datează în Egipt din anul 1930 şi a fost axată iniţial pe producţia de articole electrutehnice. Ea dispune de prese, maşini de extrudere, calandre şi utilaje pentru finisare repartizate în 5 întreprinderi.

În momentul de faţă se produc peste 5000 de articole diferite electrotehnice, de ambalaje, articole de toaletă, jucării, ustensile pentru bucătărie şi menaj, ţesături pentru mobile, perdele, valize, ochelari, nasturi etc.

Materiile prime sînt obţinute prin import, acesta crescînd de la 709 t în 1951, la 1057 t în 1954.

* * *

Dezvoltarea industriei în Republica Cehoslovacă.

Directivele privind deszvoltarea industriei în cursul celui de al doilea plan cincinal prevăd un larg program de dezvoltare economică a Republicii Cehoslovace în perioada 1956—1960. Producţia industrială va spori cu 50 %, dezvoltîndu-se cu precădere industria grea, iar producţia agricolă va spori în medie cu 30 %. Venitul naţional va creşte cu cel puţin 48 %, consumul individual cu cel puţin o treime, iar salariul real al muncitorilor şi funcţionarilor cu 30 %. Una din principalele condiţii pentru sporirea producţiei în cursul celui de al doilea plan cincinal este creşterea productivităţii muncii. Astfel, în timp ce în cursul cincinalului producţia va creşte aşa cum s-a arătat, cu 50 %, numărul celor ce muncesc va creşte numai cu 6,5 %. De asemenea, trebuie să se ţină seama de faptul că în al doilea cincinal ziua de lucru se va reduce la 7 ore. În comparaţie cu creşterea medie anuală a producţiei principalelor produse ale industriei grele pe cap de locuitor în ţările capitaliste cele mai dezvoltate, situaţia din Republica Cehoslovacă se prezintă în perioada 1950—1955 după cum urmează in tabela de mai jos.

Din examinarea acestei tabele rezultă că, de pildă, în timp ce extracţia de cărbune pe cap de locuitor s-a redus în S. U. A. în medie cu 131,8 kg/an iar în Anglia cu 1,6 kg/an, în R.F.G. ea a crescut cu 58,4 kg/an, în Franţa cu 15,8 kg/an, iar în Cehoslovacia cu 39 kg/an în perioada 1950—1955. În cursul celui de al doilea plan cincinal, extracţia de cărbune pe cap de locuitor va creşte în Cehoslovacia cu 87,6 kg/an.

Producţia pe cap de locuitor	R. Cehoslovacă			S.U.A.		Anglia		R.F.G.		Franţa	
	1950	1955	Plan 1960	1950	1955	1950	1955	1950	1955	1950	1955
Cărbune kg	1 496	1 691	2 129	3 366	2 707	4 396	4 388	2 322	2 614	1 223	1 302
Fontă kg	158,1	227,7	300,3	394	427	196	247	199	330	189	252
Oţel kg	253	341,7	474,9	582	642	332	392	253	427	206	290
Energie electrică kWh	752	1 148	1 840	2 579	3 782	1 266	1 735	932	1 530	796	1 151
Ciment kg	161,9	221,7	328,5	252	313	198	248	227	375	178	248
Acid sulfuric kg	20,4	29,2	40,7	78,4	85,4	36,6	42,8	30,2	41,4*)	29,2	33,9

*) anul 1954

În ceea ce privește creșterea producției de oțel, situația este similară : creșterea anuală a producției în S. U. A. în perioada 1950—1955 a fost de 12 kg, în Anglia de 12 kg, în Franța de 16,8 kg iar în Republica Cehoslovacă de 17,7 kg.

În ceea ce privește creșterea industriei grele, aceasta va spori în medie cu 57 %, iar producția industriei constructoare de mașini cu 13 %. Producția de energie electrică va spori cu 68,5 %, iar producția industriei chimice va crește considerabil ; se vor produce cu 133 % mai multe îngrășăminte azotoase decît în primul cincinal și de 3,5 ori mai multe fibre sintetice.

Investițiile în al doilea cincinal vor crește cu 61,5 % față de primul cincinal, ele fiind dirijate înspre dezvoltarea industriei grele.

* * *

Știri din R. P. F. Jugoslavia

În cursul acestui an au început lucrările pregătitoare pentru construirea unei fabrici de aluminiu, cu o capacitate finală de 100 000 t/an.

În prima etapă, această fabrică va produce 50 000 t/an începînd din anul 1961. Realizarea instalațiilor pentru obținerea aluminiului precum și a centralelor electrice necesare se face cu concursul Uniunii Sovietice și al Republicii Democrate Germane.

*

— După șapte ani de cercetări, în cursul anului 1956 a început exploatarea petrolului în regiunea Jermenovici. Pentru anul acesta se prevede o producție de 50 000 t țiței. Gazele naturale rezultate din exploatare sînt folosite încă din anul trecut drept combustibil la uzinele din regiune.

*

Uzina de azot de la Gonadza, care și-a început activitatea în cursul anului 1954, a produs în anul 1955 12 000 t acid azotic și 12 000 t azotat de amoniu. Din această producție s-au exportat în același an 600 t acid azotic în Grecia, 74 t în R. P. Bulgaria și 45 t în Israel. În cursul anului 1956 exportul de acid azotic a crescut la 1850 t, din care 1300 t pentru Grecia, 400 t pentru Bulgaria și 150 t pentru Israel.

* * *

Extinderea utilizării gazelor combustibile.

După un studiu statistic elaborat de O.E.C.E. rezultă că în Europa occidentală consumul de energie este acoperit de gazele combustibile (naturale, de cocserie sau de rafinărie) numai în proporție de 7—8 %. Cu toate că între anii 1925 și 1937, consumul de gaze combustibile a crescut cu 52 %, iar consumul total de energie a crescut numai cu 23 %, și cu toate că între anii 1937 și 1955 consumul de gaze combustibile a crescut cu 42 %, iar cel de energie numai cu 25 %, avantajele numeroase în exploatare și folosirea acestora nu au fost în suficientă măsură valorificate în Europa de vest.

Acest lucru rezultă și din dinamica de perspectivă a utilizării lor în perioada 1953—1960 în țările din Europa ee vest, în raport cu aceea din țările lagărului socialist, după cum urmează :

U.R.S.S.	34 %
R. Cehoslovacă	19,8 %
Anglia	2,1 %
Franța	4 %
Italia	14,4 %

Printre metodele expuse în studiul menționat și considerate ca cele mai raționale din punct de vedere economic pentru obținerea gazelor combustibile, metoda gazeificării subterane, inițiată de Uniunea Sovietică ocupă primul loc.

* * *

Capacități de producție ale noilor instastalații

O instalație de butadienă a cărei construcție a început recent va începe să producă încă în cursul acestui an. Capacitatea ei este de 40 000 t/an. O instalație de stiren construită în apropierea acesteia, tot pentru obținerea cauciucului sintetic are o capacitate de producție de 75 000 t/an.

*

Prima instalație pentru fabricarea titanului prin reducerea cu sodiu a tetraclorurii de titan a fost recent pusă în funcțiune. Această instalație dispune de o capacitate de producție de 75 000 t/a titan.

*

O uzină clorosodică, recent construită, produce zilnic 250 t clor și 280 t hidroxid de sodiu.

*

În industria azotului, procedeulFauser-Montecatini pentru obținerea amoniacului, acidului azotic și îngrășămintelor azotoase cîștigă din ce în ce mai mult teren. Astfel, numai în anul 1955 s-au încheiat acorduri pentru concesionarea acestui procedeu în 43 uzine noi, dintre care cele mai importante sînt următoarele :

— O instalație de amoniac, în Franța, cu o capacitate zilnică de 450 t ; această producție va fi transformată în acid azotic, azotat de amoniu și uree.

— În India, pentru o instalație de 66 000 t/an amoniac, 67 000 t/an acid azotic, 34 000 t/an azotat de amoniu și 25 000 t/an uree.

— În Venezuela, pentru o instalație de 30 000 t/an amoniac, care va fi transformat în îngrășăminte azotoase.

— În S. U. A. pentru o instalație de amoniac cu o capacitate de producție de 200 t/zi, folosind ca materii prime gazele de cocserie.

Prin punerea în funcțiune a celor 43 uzine de azot, producția totală de amoniac prin procedeul menționat va atinge în medie 1,5 milioane t/an, ceea ce reprezintă aproximativ o cincime din consumul mondial de azot.

*

— O uzină de negru de fum, folosind ca materii prime produse petrolifere, are o capacitate de producție de 16 000 t/an, iar altă uzină a cărei construcție este abia la început, va produce 13 500t/an negru de fum de furnal.

*

— O instalație pentru sinteza alcoolului metilic, folosind ca materii prime produse petrochimice, va avea o capacitate de producție zilnică de 30 t.

*

— În India, o uzină recent construită pentru fabircarea DDT-ului are o capacitate de producție de 700 t/an și va fi recent dublată. O a doua uzină în curs de construcție va dispune de o capacitate de producție anuală de 1 400 t DDT.

* * *

O uzină pentru derivații cloruranți ai metanului în Belgia.

Pentru satisfacerea necesităților interne de clorură de metil, clorură de metilen, cloroform și tetraclorură de carbon, s-a început construirea unei uzine pentru clorurarea metanului. Întrucît Belgia nu dispune de zăcăminte de gaz metan, acesta este extras din gazele captate din zăcămintele de huilă.
Prin crearea acestei industrii se asigură materiile prime necesare pentru fabricarea freonului și siliconilor, a cauciucului butil, a fibrelor neinflamabile etc.

* * *

Utilizarea îngrășămintelor în India.

Pentru extinderea consumului de îngrășăminte chimice și în special pentru extinderea consumului de îngrășăminte azotoase cu ureea, azotatul de calciu și amoniu precum și sulfonitratul de amoniu, Ministerul Agriculturii a întreprins o largă acțiune de propagandă. Pe baza acestei acțiuni, consumul de sulfat de amoniu pe anul 1956 a atins 600 000 t, din care o parte este acoperită prin import. Începînd din anul 1958, prin noua uzină de la Sindri se vor produce 24 000 t/an uree și circa 100 000 t/an sulfat de amoniu.

* * *

Valoarea investițiilor pentru noi uzine chimice

Costul investițiilor în milioane dolari pentru noile instalații în curs de construcție sînt următoarele :

— o instalație de acid sulfuric cu o capacitate de producție de 100 t/zi	1,0
— o instalație de azot cu o capacitate de 35 000 t/an azotat de amoniu și 105 000 t/an fosfat de amoniu ...	20,0
— o instalație de azot cu o capacitate de 200 t/zi amoniac anhidru	9,0
— o instalație de acid sulfuric cu o capacitate de producție de 500 t/zi	2,5—5,0
— o instalație de amoniac, azotat de amoniu și acid azotic, cu o capacitate de producție de 125 t/zi amoniac anhidru	8,0

Costul cercetărilor în industria chimică

Pe baza unui calcul statistic efectuat asupra 14 mari societăţi chimice, rezultă că cheltuielile afectate cercetărilor reprezintă în medie 3,5 % din valoarea producţiei anuale, iar pentru societăţile cu profil chimico-farmaceutic acest indice este în medie 6 %.

În ceea ce priveşte numărul de salariaţi afectaţi activităţii de cercetare, acesta variază între 3 şi 8 %.

Costul cercetărilor în ansamblu, repartizat pe cap de locuitor, în diferite ţări, este următorul:

Franţa	3 dolari
R.F.G.	6 dolari
Anglia	13,8 dolari
S.U.A.	30 dolari.

* * *

Dezvoltarea industriei chimice în R.D. Germană.

În noul plan cincinal 1956—1960, industria chimică din R.D.G. va cunoaşte importantă o dezvoltare. Astfel, în raport cu 1955, în cursul anului 1960 producţia de acid sulfuric va creşte cu 50 %, atingînd 725 000 t SO_3. Producţia de hidroxid de sodiu va spori în aceeaşi perioadă cu 37 % ,atingînd 350 000 t, iar cea de carbonat de sodiu 730 000t, marcînd o creştere de 59 %. In ceea ce priveşte producţia de îngrăşăminte chimice, dinamica de dezvoltare este următoarea:

— în anul 1960 producţia de îngrăşăminte azotoase va atinge 335 000 t N_2 ceea ce reprezintă o creştere de 14 % în raport cu 1955 ; aceea a îngrăşămintelor potasice va creşte de la 1 570 000 t în 1955 la 2 200 000 t K_2O în 1960, iar cea de fosfaţi, de la 80 000 t la 200 000 t P_2O_5 în aceeaşi perioadă.

Producţia de fibre sintetice va creşte în cursul acestui cincinal de la 3 500 la 15 600 t/an, iar producţia de policlorură de vinil va atince în 1960 72 000 t.

Se prevede o extindere a principalelor centre actuale ale industriei chimice ca Merseburg, Bitterfeld, Schkopau, Piesteriz, Wolfen, iar localităţile Espenhaim şi Boehlen vor deveni cele mai importante centre ale industriei chimice organice.

* * *

O nouă fabrică de cărbune activ.

In nordul Irlandei a fost pusă recent în funcţie o nouă fabrică de cărbune activ, care foloseşte ca materie primă turba. Este prima uzină de acest gen care valorifică un combustibil atît de inferior transformîndu-l într-un produs atît de necesar industriei alimentare şi chimice.

* * *

O nouă fabrică de îngrăşăminte chimice.

In Scoţia a fost construită şi pusă în funcţie o nouă fabrică de îngrăşăminte cu următorul profil:

— o secţie pentru fabricarea acidului sulfuric cu o capacitate de producţie de 175 t/zi, folosind ca materie ca primă sulful;

— o secţie pentru fabricarea acidului fosforic din roci fosfatice, cu ajutorul acidului sulfuric, folosind procedeul Prayon;

— o secţie pentru fabricarea îngrăşămintelor concentrate şi o secţie de granulare. Aburul necesar în fabricaţie se obţine prin valorificarea căldurii rezultate la combustia sulfului.

* * *

Industria acidului sulfuric.

O nouă instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an a fost pusă în funcţiune în sudul Australiei. Materia primă folosită este pirita indigenă, situată într-un zăcămînt din apropiere, recent pus în exploatare.

Prin intrarea acestei uzini în producţie se renunţă la importul de acid sulfuric de pînă acum. Din cantitatea de acid sulfuric produsă, 80 % este destinată fabricaţiei de superfosfat.

* * *

Fabricarea negrului de fum în Franţa.

Importantele zăcăminte de gaze naturale descoperite în sudul Franţei nu au putut fi valorificate pînă acum pe linia fabricării negrului de fum, datorită acţiunii corosive a hidrogenului sulfurat pe care aceste gaze îl conţin în proporţie de 15—20 %. Noile procedee recent puse la punct vor permite valorificarea complexă a zăcămintelor naturale menţionate, prin obţinerea de circa 70 000 t sulf anual precum şi aproximativ 240 milioane m^3 gaze naturale purificate, cu un conţinut ridicat de metan, care vor fi transformate în negru de fum

* * *

Tendinţe în producţia de mase plastice din Anglia.

Răşinile termorigide au marcat în ultimii ani un ritm de creştere mult mai redus decît cele termoplastice, iar în ultimul an cerinţele sînt în scădere. Chiar şi policlorura de vinil în 1956 a fost mai puţin consumată decît în anul 1955, iar polistirenul marchează un regres şi mai accentuat. Această situaţie se datoreşte crizei generale care se manifestă în industria britanică şi care a determinat o micşorare a productiei de automobile, aparate de radio şi bunuri de larg consum care folosesc mari cantităţi de mase plastice. Singura masă plastică care a marcat o creştere a consumului în 1956 a fost polietilena,însă pentru a se ajunge la această situaţie, preţul de vînzare a fost redus în cursul anului trecut de 3 ori. Importul de mase plastice în Anglia a scăzut de asemenea cu circa 8 % iar menţinerea uzinelor producătoare în funcţiune se datoreşte în mai mare măsură exporturilor decît consumului intern, principalii consumatori de mase plastice britanice fiind India şi Australia. Pentru a ilustra şi mai bine situaţia din anul 1956 trebuie arătat că producţia din anul 1955 reprezintă un spor de 53 %, faţă de anul 1953, iar pentru anul 1956, deşi se întrevedea o creştere de 20 % faţă de anul anterior, creşterea nu numai că nu a putut fi realizată, der nu s-a putut nici măcar menţine nivelul de producţie atins.

* * *

Evoluţia industriei chimice în R.F.G.

In primul semestru al anului 1956 industria chimică din R.F.G. a marcat o creştere de 9,5 % faţă de aceeaşi perioadă din anul precedent. Acest indice marchează de fapt o scădere a ritmului de dezvoltare dacă se compară cu creşterea din 1955 faţă de 1954, care era de 14,4 % pentru industria chimică şi de circa 14 % pentru întreaga industrie.

Această situaţie se reflectă şi în balanţa exportului. Exportul de produse chimice în primul semestru al anului 1956 a fost numai cu 11,5 % mai mare decît în aceeaşi perioadă a anului 1955, în timp ce atunci acesta reprezenta o creştere de 18 % faţă de anul anterior. În ceea ce priveşte ponderea pe care o ocupă produsele chimice printre produsele de export, de la 18 % cît reprezentau ele înainte de război, valoarea exportului produselor chimice a scăzut la 15 % în 1951 şi la 12,5 % în 1955—56.

* * *

Energia nucleară în lume.

Pînă în anul 1960 vor funcţiona în lumea întreagă 172 reactori nucleari faţă de 45 cîţi funcţionează în 1955.

În Egipt se construieşte un reactor nuclear de 2 000 kW cu concursul Uniunii Sovietice.

În U.R.S.S. se construiesc un mare număr de acceleratori de particule pentru cercetări. Dintre aceştia menţionăm:

— un sincotron pentru electroni de 240 MeV

— un sinocrotron pentru electroni de 600 MeV

— un sincrociclotron pentru protoni de 680 MeV

— un sincrotron pentru protoni de 10 000 MeV

— un accelerator linear pentru protoni de 1 000 MeV

— un sincrotron pentru electroni de 200 MeV

— un sincrotron pentru electroni de 1 000 MeV

— un sincrotron pentru protoni de 7 000 MeV

— un sincrotron pentru protoni de 50 000 MeV

— un accelerator linear pentru electroni de 1 000 MeV

— un Betatron de 100 MeV

— un sincrotron pentru electroni de 150 MeV.

Dintre instalaţiile enumerate, sinocrotronul pentru protoni de 10 000 MeV precum şi cel de 50 000 MeV sînt cele mai mari din lume şi unicile de aceste proporţii.

CRONICĂ

Sesiunea Academiei R.P.R. din

18 ianuarie 1957

Secţia chimie

Chimie organică

1. E. Angelescu şi Minodora Radu: „Variaţia conductibilităţii electrice a unor sisteme coloidale liofile în domeniul de trecere de la gel la sol"
2. O. Hörer: „Factorii care pot influenţa greutatea moleculară a glicogenului"
3. I. V. Nicolescu, H. Landau şi A. Suceveanu: „Noi inhibitori organici pentru coroziunea acidă" Nota II
4. C. H. Budeanu, Elena Budeanu şi Dr. A. Toma: „Izonicotinoilhidrazonele vanilinei şi etil-vanilinei. Acţiunea lor antituberculoasă"
5. C. Bodea şi M. Răileanu: „Asupra nitrării fenotiazinei"
6. Acad. I. Tănăsescu, I. Déneş şi Gh. Rusu: „Tiazolochinoleine (II). Tiazolo — (5,4-b)-chinoleine substituite în nucleul tiazolic"
7. Prof. S. Oeriu, M. Voinescu, E. Lupu şi E. Gloter: „Studiul asupra sintezei 3,4—dimetil-5—amino—izoxazolului"
8. Acad. C. D. Neniţescu, I. Necşoiu şi M. Zalman: „Sinteza generală a inelului pirolic prin condensarea α — hidroxicetonelor cu ester β—amino-crotonic."

Chimia anorganică şi fizică

9. Acad. I. G. Murgulescu şi S. Sternberg: „Studiul termodinamic al amestecurilor binare de săruri topite". I — Proprietăţile termodinamice ale amestecului de AgCl + KCl în stare topită".
10. Acad. I. G. Murgulescu şi D. Marchidan: „Studiul termodinamic al amestecurilor binare de săruri topite" II — Proprietăţile termodinamice ale amestecurilor AgBr + AgCl în stare topită"
11. D. Cismaru: „Reacţii în medii solide la temperaturi înalte" III—Studiul cinetic al reacţiei $CaSO_4 + SiO_2$ şi adaos de mineralizatori (Zn, Cr_2O_3, MnO)".
12. Gh. Baiulescu: „Gruparea analitică funcţională pentru galiu".
13. Acad. R. Ripan, Gh. Marcu şi N. Pascu: „Procedeul de valorificare a produselor secundare de la prăjirea piritelor".
14. Acad. R. Ripan şi Gh. Marcu: „Studiul asupra structurii hexametafosfaţilor cu ajutorul izotopilor radioactivi".

Biochimie

1. Prof. E. Soru: „Transaminarea la germenii anaerobi"
2. Prof. S. Oeriu. M. Muciu, M. Voinescu, N. Ionescu, I. Oeriu şi B. Wexler: „Cercetări asupra acţiunii cîtorva substanţe chimioterapice asupra virusului pseudopestos aviar în vivo".
3. Acad. C. I. Parhon, Prof. S. Oeriu, I. Tănase Comoroşan, B. Galian Şerban, R. Nadler şi A. Scînteie: „Studiul asupra biologiei vîrstelor" Nota IV. Acţiunea cisteinei şi a metioninei asupra metabolizării tioaminacizilor şi a glutacianului din sîngele şobolanilor de diferite vîrste".
4. Dr. G. Donovan, M. Solomon şi I. Stăncescu: „Analiza pe cale electroforetică a acizilor aminaţi din serul sanguin".

* *

La 21 septembrie 1956 a murit la Brigton (Anglia), în vîrstă de 79 ani, *Frederic Soddy*, celebru pentru cercetările sale referitoare la izotopi şi la dezintegrarea atomică.

În 1903 a descoperit, împreună cu Ramsay, transmutaţia radioactivă a radiului în radon, după care, împreună cu Rutherford, a enunţat teoria transmutaţiei radioactive, emisia razelor α, β şi γ. El a descoperit şi radioactivitatea radonului şi toriului.

În 1914, scriind „The Chemistry of the radioelements" denumeşte izotopi acele elemente care, deşi au greutăţi atomice diferite, prezintă aceleaşi proprietăţi fizice şi chimice şi ocupă acelaşi loc în clasificarea periodică, constituind o pleiadă. În acelaşi an, enunţă legea deplasării, în tabela sistemului periodic , a unor elemente radioactive, lege cunoscută sub numele de legea lui Soddy-Fayans.

În 1921 i s-a decernat Premiul Nobel în chimie. În 1936 se retrage din funcţia lui de profesor la Universitatea din Oxford, ocupîndu-se în continuare cu probleme de structură şi energie nucleară. Între 1949 şi 1954 scrie „Istoria energiei atomice".

Frederic Soddy este unul din numeroşii savanţi care au avertizat lumea de pericolul de distrugere a popoarelor pe care-l prezintă armele atomice.

* *

A 4-a expoziţie de chimie, care s-a inaugurat la Paris la 26 noiembrie 1956, a prezentat pe o suprafaţă de 4 ha produsele a 1 100 întreprinderi aparţinînd la 20 de naţiuni. Cu acest prilej s-au expus aproximativ 13 000 de tipuri de aparate noi pentru industria chimică şi pentru laboratoarele de chimie. Un mare număr din aparatele prezentate sînt destinate proceselor de automatizare din industria chimică, a cauciucului şi a petrolului.

Numărul mare de referate şi de participanţi la congresul şi conferinţele care au avut loc cu acest prilej a determinat ca manifestaţiile legate de cel de al XXIX-lea Congres internaţional de Chimie Industrială să fie considerate ca cea mai mare reuniune ştiinţifică mondială de la conferinţa atomică internaţională de la Geneva, care a avut loc în vara anului 1955.

* *

Între 24 mai şi 10 iunie 1956 a avut loc la Palermo al XI-lea tîrg de mostre al Mediteranei, care a coincis cu aniversarea împlinirii unui deceniu de la introducerea autonomiei administrative a Siciliei. Cu acest prilej s-au expus produsele industriei chimice din Sicilia, recent creată, şi anume :

— articole din polietilenă pentru scopuri industriale ;

— obiecte din mase platice pentru locuinţă şi mobilier ;

— conducte, dispozitive şi utilaje din mase plastice pentru scopuri industriale, pentru canalizare şi electroizolanţi ;

— articole din mase plastice pentru sport şi pescuit (ambarcaţiuni etc) precum şi pentru ambalaje.

Prima sesiune de comunicări a institutului de cercetări antibiotice

În zilele de 14—18 ianuarie 1957 a avut loc la București prima sesiune de comunicări a Institutului de Cercetări Antibiotice, înființat în cursul anului 1955.

În fața tehnicienilor și inginerilor de la Fabrica de antibiotice, de la Întreprinderile Chimico-Farmaceutice precum și de la Dir. Generală a Industriei de Medicamente și de la Direcția Tehnică din Ministerul Industriei Chimice, s-au analizat lucrările efectuate de cercetătorii Institutului în cursul anului 1956.

Din cele peste 100 de lucrări prezentate, menționăm următoarele :

— procesul tehnologic pentru obținerea dicilinei — o formă retard de penicilină — care se poate fabrica fie din penicilina substanță, fie din solvenții folosiți la fabricarea acesteia după recristalizare din care penicilina rămasă nu putea fi valorificată altfel ;

— procesul tehnologic pentru obținerea formelor medicamentoase de dicilină, tablete și injecții, cu care se completează sortimentul actual al antibioticelor fabricate în țara noastră ;

— metode de dozare, de analiză și de control a activității și sterilității dicilinei atît sub forma substanță cît și sub forme medicamentoase ;

— procesul tehnologic pentru fabricarea procainpenicilinei sub forma injectabilă, de comprimate, precum și metodele de analiză și control legate de aceste produse ;

— studii privind purificarea penicilinei G în vederea obținerii unui produs de înaltă puritate în condiții cît mai economice ;

— procedee moderne de dozarea penicilinei bazate pe metode de analiză fizico-chimică ;

— cercetări privind compoziția mediilor de cultură folosite în fabricația penicilinei ;

— o metodă rapidă de dozarea azotului organic ;

— metode pentru determinarea toxicității și controlul sterilității penicilinei, dicilinei și procainpenicilinei sub toate formele medicamentoase.

Toate aceste lucrări efectuate de cercetătorii Institutului în anul 1956 au fost aplicate în industrie, în anul acesta urmînd să se producă o importantă cantitate de dicilină, atît sub formă de tablete cît și sub formă de fiole.

În cadrul secției de biologie s-au prezentat rezultatele cercetărilor asupra îmbunătățirii calităților tulpinelor producătoare de antibiotice, asupra condițiilor de conservare a acestora și asupra sensibilității unor bacterii fitopatogene la acțiunea antibioticelor.

De asemenea, în colaborare cu alte institute de specialitate, s-au prezentat referate privind cercetările inițiate în legătură cu utilizarea antibioticelor în agricultură și zootehnice.

Astfel, s-a studiat influența antibioticelor ca stimulatori în germinația semințelor de legume, influența antibioticelor în sericicultură și aplicarea lor în medicina veterinară precum și acțiunea de stimulare a antibioticelor asupra creșterii animalelor.

Referatele prezentate în continuare s-au ocupat de obținerea unor noi medii de cultură pentru antibiotice folosind materii prime indigene precum și de acțiunea precursorilor în obținerea penicilinei V.

În cadrul secției experimentale preclinice s-au prezentat referate legate de metodele de dozarea microbiologică a antibioticelor precum și metode pentru determinarea sensibiității germenilor la antibiotice, pe bază de discuri impregnate cu antibiotice, metode introduse în Clinicile Ministerului Sănătății pentru alegerea antibioticului celui mai potrivit în terapeutică.

La închiderea sesiunii tehnicienii și inginerii de la Fabrica de Antibiotice și de la celelalte întreprinderi chimico-farmaceutice au subliniat ajutorul dat în cursul anului 1956 de către Institut în rezolvarea problemelor legate de procesul de producție.

Conducerea Institutului a mulțumit în numele cercetătorilor, delegaților întreprinderilor la această sesiune, pentru sprijinul dat cu prilejul acestei sesiuni și a arătat în continuare că în cursul anului 1957, pe baza experienței cîștigate în anul trecut, Institutul va trece la obținerea de noi antibiotice atît în fază de laborator, cît și în fază pilot precum și la obținerea de alte produse chimice-organice cu molecule complexe prin procese de biosinteză.

* *

Între 10 și 20 iulie 1957 va avea loc la Londra o expoziție internațională de mase plastice. Cererile din străinătate din partea firmelor producătoare de mase plastice pentru obținerea de standuri pentru exponate sînt atît de numeroase, încît față de anul 1955 cînd această expoziție ocupa 8 000 m², în 1957 se apreciază că ea va ocupa circa 23 000 m².

* *

Între 31 mai și 8 iunie 1958, va avea loc la Frankfurt pe Main un congres expoziție pentru aparatura folosită în industria chimică. Cu același prilej va avea loc partea II-a a congresului al II-lea al Federației Europene de Tehnologie chimică, care va începe la Bruxelles între 18 și 30 mai 1958.

* *

A treia expoziție internațională de automatizare a avut oc la New-York între 26 și 30 noiembrie 1956.

* *

În primul semestru al anului 1957 au loc următoarele colocvii al institutului Dechema.

1 ianuarie 1957. Noi progrese în domeniul negrului de fum obținut din gaze.

8 februarie 1957. Colocviu special cu ocazia decernării premiului Dechema pe anul 1955.

15 martie 1957. Schimbul de materie între bulele de abur și lichid și calculul raportului de concentrare pe talere.

29 martie 1957. Construirea și folosirea spectrometrelor de masă în lumina lucrărilor celor mai recente.

12 martie 1957. Stabilirea constantelor termice cu ajutorul principiului de coresponență lărgit.

* *

Între 28 aprilie și 7 mai 1957 se va organiza la Hanovra un tîrg tehnic.

* *

Al V-lea Congres mondial de petrol se va ține la Londra, între 30 mai și 6 iunie 1959.

* *

Al IV-lea Congres al federației internaționale a asociațiilor chimiștilor textiliști și coloriști și al XXIX-lea Congres al Asociației chimiștilor din industria textilă s-a ținut la Florența, între 18 și 21 septembrie 1956. Printre conferințele ținute se menționează conferința profesorului Champetier despre : *„Constituția chimică și proprietățile textile ale macropolimerilor sintetici”.*

Al XV-lea congres de chimie pură și aplicată

Al XV-lea Congres de chimie pură și aplicată, care s-a ținut la Lisabona între 8 și 16 septembrie 1956, este primul congres internațional de chimie analitică; 1 400 de chimiști analiști, reprezentînd 47 de state, s-au adunat din toate colțurile lumii pentru a discuta cele mai noi probleme de chimie analitică. Printre cei prezenți se remarcă: Prof. Arthur Stoll, președintele Comisiei Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (I. U.P.A.C.). Prof. Antonio Pereira Forjaz, directorul Facultății de Științe a Universității din Lisabona, Prof. Arne Tiselius de la Universitatea din Upsala, premiul Nobel, Prof. Kolthoff de la Universitatea din Minnesota, Prof. F. Feigl, de la Universitatea din Rio de Janeiro, prof. Schwarzenbach din zürich, dr, A. J. P. Martin din Londra și alți numeroși eminenți savanți analiști. R.P.R. a fost reprezentată prin Acad. Raluca Ripan, Prof. C. Drăgulescu și Prof. Gh. Macarovici, membri corespondenți ai Academiei R.P.R.

Cuvîntul de deschidere al congresului a fost ținut de Prof. Antonio Pereira Forjaz, președintele comitetului executiv al Congresului, care a rătat avîntul extraordinar luat de chimie în ultimii douăzeci de ani și raporturile strînse care există între industrie și chimie analitică, subliniind importanța chimiei analitice pentru diversele ramuri industriale și necesitatea formării de noi cadre de chimiști analiști, avînd în vedere că numărul de 500 000 chimiști analiști existenți în lume este cu totul insuficient pentru a face față problemelor care se ridică.

Programul științific al congresului a fost alcătuit din cinci conferințe generale, opt conferințe pe studii și 360 comunicări. (Inițial lucrările trebuiau ținute în zece secții, însă, din lipsa unui număr suficient de comunicări, două din secții nu mai puteau figura.).

A. *Conferințe generale*

— Prof. Arne Tiselius: „Analiza sistemelor macromoleculare și coloide, cu ajutorul metodelor fizico-chimice"

— Prof. A. J. P. Martin: „Cromatografia gaz-lichid"

— Prof. I. M. Kolthoff: „Interpretarea noțiunii de acid-bază la acidul acetic glacial"

— Prof. Burriel Marti (Universitatea din Madrid) „Probleme actuale pe care le prezintă chimia analitică a urmelor cîtorva elemente".

— Prof. G. Charlot (Ecole supérieure de Physique et de Chimie Industrielle — Paris) „Reacții de chimie chimică și de electrochimie"

B. *Conferințe pe secții*

— Secția 1. Metode microchimice:

„Analiza prin contact în analiza calitativă organică" ținută de Prof. F. Feigl.

— Secția III. Metode electrice:

„Titrări de înaltă frecvență în chimia analitică" ținută de Prof. Cruse (Clausthal, Zellerfeld)

— Secția IV. Metode optice:

„Progrese în analiza spectrală moleculară cantitativă" ținută de Prof. Duyckaerts Liège).

— Secția V. Metode radiochimice.

„Programul francez în curs de realizare la Comisariatul Energiei Atomice" ținută de Prof. Debiesse (Centre d'Etudes Nucléaires, Saclay)

— Secția VI. Complecși organici.

„Agenți de complecși organici", ținută de Prof. S. Schwarzenbach.

— Secția VII. Interpretarea statistică a rezultatelor.

„Bazele pentru interpretarea rezultatelor analitice" ținută de Dr. Vernimorit (Rochester)

— Secția VIII. Metode de absorbție și distribuție

„Metode de separe bazate pe absorbție" ținută de Prof. Zacherl, (Viena)

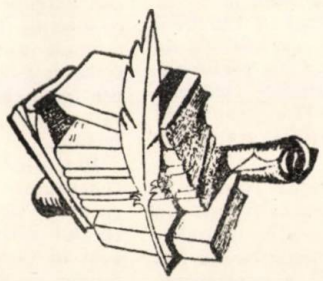
— Secția IX. Generalități.

„Despre evoluția chimiei analitice" ținută de H. de Carvalho (Lisabona)

— Secția X. Standardizarea metodelor.

„Standardizarea metodelor analitice" ținută de Prof. Forbes (Aja).

Lucrările originale expuse în secții cuprindeau în deosebi aspectele moderne ale problemelor de interes actual ale chimiei analitice, relevînd poziția pe care o ocupă aceasta în momentul de față. Din cele 360 lucrări prezentate, 51 se refereau la „metode microchimice", 64 la „metode electrice", 64 la „metode optice" 34 la „metode radiochimice", 34 la „complecși organici", 41 la „metode de absorbție și distribuție", 45 la „generalități" și 27 la „standardizarea metodelor".



Secția Chimie a Consiliului Central A.S.I.T. face cunoscut că s-a mutat în noul sediu A.S.I.T. din Calea Victoriei nr. 120 (telefon 3.76.19 și 3.67.07)

„TEHNICA NOUĂ IN FABRICAREA, CONTROLUL ŞI APLICAREA INGRĂŞĂMINTELOR CHIMICE"

În zilele de 10—13 ianuarie a.c. s-au desfăşurat la Or. Stalin lucrările consfătuirii ASIT : „Tehnica nouă în fabricarea, controlul şi aplicarea îngrăşămintelor chimice", organizată de către comisia de îngrăşăminte chimice condusă de tov. ing. S. Benari.

La consfătuire au participat cadre de conducere ale ministerelor : Industriei Chimice, Agriculturii, Gospodăriilor Agricole de Stat ; reprezentaţi ai Academiei R.P.R. şi ai Învăţămîntului Superior ; cercetători şi proiectanţi de la Irstitutele de Cercetări şi Proiectări ale Ministerului Industriei Chimice şi Agriculturii ; ingineri şi tehnicieni de la Întreprinderile Producătoare de Îngrăşăminte Chimice şi de la Gospodăriile Agricole de Stat ; reprezentanţi ai Comitetului de Stat al Planificării.

De astă dată, Consfătuirea iniţiată de Consiliul Central A.S.I.T., a depăşit cadrul restrîns al unei singure secţii, dînd prilejul ca sectoarele chimie şi agricultură să se întîlnească pentru a pune în discuţie de către factori cu răspundere, întreaga problemă a îngrăşămintelor în ţara noastră.

După ce tov. ing. *S. Benari*, din partea comisiei de îngrăşăminte chimice ASIT a deschis consfătuirea, tov. ing. *Anton Constantinescu*, locţiitor al Ministrului Industriei Chimice a arătat importanţa şi scopul consfătuirii care, prin referatele ce se vor prezenta şi discuţiile ce vor avea loc va trebui să dezbată şi să analizeze realizările obţinute în ţara noastră în fabricarea şi aplicarea îngrăşămintelor chimice şi sarcinile ce revin industriei chimice şi agriculturii privind producerea şi folosirea îngrăşămintelor chimice în lumina Rezoluţiei Plenarei C.C. al P.M.R. din 27—29 decembrie 1956.

Primul referat al consfătuirii „Probleme actuale şi de perspectivă ale folosirii îngrăşămintelor chimice în agricultura R.P.R.", a fost prezentat de tov. ing. *Eugen Alexa*, locţiitor al Ministrului Agriculturii.

Folosirea îngrăşămintelor chimice, a arătat referentul, constituie unul din mijloacele cele mai eficace în sporirea producţiei agricole. Ţările cu consumul cel mai mare de îngrăşăminte pe unitatea de suprafaţă, sînt situate în frunte şi în ceea ce priveşte producţiile obţinute la hectar. Rezultatele experimentale obţinute la noi pe diferite tipuri de sol şi la diferite plante de cultură au arătat că prin folosirea îngrăşămintelor chimice se obţin sporuri de producţie care pe unele tipuri de sol şi la unele plante, ajung pînă la 50%. Totuşi, în folosirea îngrăşămintelor există încă o rămînere în urmă. Cantitatea de îngrăşăminte livrată agriculturii de industria chimică este încă insuficientă. Pentru realizarea în agricultură a sporurilor de producţie prevăzute prin sarcinile trasate de cel de al doilea Congres P.M.R., industria chimică va trebui să dea agriculturii cantităţi sporite de îngrăşăminte chimice.

Pentru folosirea cu succes a îngrăşămintelor chimice se impun o serie de măsuri tehnice şi organizatorice, atît în ce priveşte stabilirea regulilor de aplicare a îngrăşămintelor, cît şi în ce priveşte producerea acestora şi distribuirea lor. Este necesar ca într-o perioadă cît mai scurtă să se elaboreze hărţi de soluri ale fiecărei unităţi de producţie cît şi hărţi raionale şi regionale. Este de asemenea necesară lărgirea reţelei experimentale în aşa măsură încît să satisfacă pe deplin toate condiţiile de aplicare raţională a îngrăşămintelor. Unităţile agricole socialiste vor trebui să cunoască cît mai exact eficienţa economică a îngrăşămintelor aplicate şi să-şi întocmească planuri de aprovizionare concrete şi economice pe fiecare an în vederea realizării unei producţii ridicate şi la un preţ de cost scăzut. Aprovizionarea la timp a unităţilor productive cu cantităţile de îngrăşăminte necesare, cere rezolvarea unor probleme legate de transportul şi depozitarea îngrăşămintelor.

Referentul a subliniat că nu se poate sconta pe o bună reuşită a aplicării îngrăşămintelor, fără mecanizarea încorporării acestora. Nivelul actual al înzestrării agriculturii cu aceste mijloace este necorespunzător şi de aceea este necesar ca odată cu lărgirea sferei de producere şi de folosire a îngrăşămintelor să se urmărească, în mod corespunzător înzestrarea cu maşini pentru aplicarea lor.

În încheiere referentul a arătat că industria chimică trebuie să realizeze sortimentele de îngrăşăminte cel mai mult cerute în producţia agricolă, să livreze numai sortimente a căror concentraţie în substanţă activă să corespundă stas ; este necesar ca livrările de îngrăşăminte să fie însoţite de buletine de analiză şi de instrucţiuni pentru manipulare şi depozitare spre a fi uşor identificate şi a nu se face greşeli în repartizarea lor, de asemenea îngrăşămintele livrate să fie în cît mai mare măsură granulate şi neaglomerabile ; pentru reducerea volumului de transport şi a cheltuielilor de depozitare este indicată producerea de îngrăşăminte concentrate cu compoziţie complexă, iar pentru ca sporurile de recoltă obţinute prin folosirea îngrăşămintelor să fie rentabile, preţul de cost al acestora trebue să fie scăzut.

Referatul „Bazele tehnico-ştiinţifice ale folosirii raţionale a îngrăşămintelor" de ing. *D. Teaci* şi ing. *I. Drîmbă*, arată documentaţia ştiinţifică şi tehnică ce trebuie să stea la baza stabilirii cantităţilor şi sortimentelor de îngrăşăminte chimice, necesare agriculturii din ţara noastră, în lumina ultimelor noutăţi în domeniul de specialitate respectiv.

După expunerea pe scurt a realizărilor obţinute în ţara noastră pînă în prezent, referentul arată necesităţile de perspectivă ale agriculturii noastre, oprindu-se asupra măsurilor tehnico-ştiinţifice şi organizatorice ce se impun, astfel ca în viitor, organizarea producţiei agricole să fie la nivelul tehnicii noi.

În referatul „Mecanizarea lucrărilor de transport şi administrare a îngrăşămintelor chimice", ing. *D. Brezeanu* a expus problemele legate de alegerea şi asigurarea celor mai corespunzătoare mijloace pentru mecanizarea lucrărilor de administrare a importantelor cantităţi de îngrăşăminte ce vor fi folosite în anii următori.

Prof. *dr. P.L. Mureşanu* şi ing. *Fl. Petreanu* au prezentat în comunicarea „Dinamica azotului oxidat în diferite tipuri de sol din vestul ţării" rezultatele unor cercetări care au urmărit : stabilirea unei metode colorimetrice de dozare a formei oxidate a azotului, variaţia conţinutului de azot oxidat în diferite tipuri de sol, cu stabilirea capacităţii nitrificante la unele dintre ele, dinamica azotului oxidat sub acţiunea diferitelor feluri de lucrări agrotehnice a solului reflectate asupra recoltelor şi controlul eficacităţii amendamentelor calcaroase prin măsurarea capacităţii de nitrificare a solurilor tratate.

Referatul „Problema îmbunătăţirii calităţii, măririi sortimentului şi reducerii preţului de cost la îngrăşămintele cu azot" de conf. ing. *U. Corina* şi ing. *I. Drîmbă* a arătat stadiul actual şi perspectiva fabricării îngrăşămintelor cu azot în ţara noastră, pornind de la necesităţile agriculturii în ceea ce priveşte cantităţile, sortimentele, calitatea şi preţul de cost al acestor produse. A fost prezentat pe scurt procesul tehnologic de fabricare a actualelor sortimente de îngrăşăminte, insistîndu-se asupra fazelor de fabricaţie, a căror îmbunătăţire prin măsuri tehnico-organizatorice influenţează pozitiv calitatea şi preţul de cost al îngrăşămintelor cu azot ; în acelaşi timp au fost arătate deficienţele îngrăşămintelor cu azot fabricate de industria noastră.

Au fost prezentate, de asemenea, procesele tehnologice noi, propuse pentru fabricarea actualelor sortimente, arătîndu-se felul în care ele se reflectă asupra cantităţii, calităţii, preţului de cost şi eficacităţii în agricultură a îngrăşămintelor produse. Referatul s-a ocupat de sortimentele noi de îngrăşăminte

cu azot, arătînd avantajele acestor tipuri noi de îngrăşăminte, aşa cum rezultă din datele experimentale şi practice ale altor ţări. Sortimentele noi de îngrăşăminte tratate în referat sînt următoarele :

Îngrăşăminte lichide concentrate : amoniac anhidru, amoniacaţi.

Soluţii de îngrăşăminte : soluţii de azotat de amoniu, soluţii de uree, soluţii de azotat de calciu, soluţii de îngrăşăminte mixte.

Îngrăşăminte complexe : nitrofos, nitrofoska, amofos, amofoska.

Referatul subliniază avantajele care justifică propunerea acestor sortimente, şi anume : conţinut ridicat în substanţă activă, preţ de cost redus comparativ cu sortimentele actuale, simplitate în mecanizarea metodelor de incorporare în sol, eficacitate egală sau uneori chiar mai mare comparativ cu sortimentele actuale.

După consideraţiile privind rentabilitatea şi eficacitatea acestor produse, s-au arătat posibilităţile industriei chimice din ţara noastră de a le produce.

Ing. *T. Bota* şi ing. *L. Claudian* au prezentat referate privind producţia îngrăşămintelor cu azot la combinatele chimice nr. 1 şi I.V. Stalin.

Prof. *C. Pîntea* a prezentat referatul „Agrochimia fosforului".

Ing. *N. Popovici* şi conf. ing. *N. Mendelson* au prezentat referatul „Probleme privind tehnica nouă în industria îngrăşămintelor fosfatice".

Referenţii au arătat că problemele de viitor ce aşteaptă să fie soluţionate de industria noastră de îngrăşăminte chimice sînt: reducerea preţului de cost al superfosfatului din marile instalaţii şi dezvoltarea sortimentelor de îngrăşăminte fosfatice prin producere de termofosfaţi şi fosfaţi defluoruraţi, fabricare de superfosfat concentrat, de îngrăşăminte complexe, îngrăşăminte mixte, cît mai variate şi livrarea diverselor sortimente de îngrăşăminte fosfatice în cea mai mare parte sub formă granulată.

Au fost apoi tratate problemele amonizării superfosfatului, fabricării de îngrăşăminte mixte, granulării îngrăşămintelor în general, şi a superfosfatului în special precum şi probleme tehnico-organizatorice şi de cercetare.

În referatul „Noi îngrăşăminte fosfatice (consideraţiuni economice)" ing. *Emil Ionescu* a arătat că în folosirea îngrăşămintelor fosfatice se tinde în prezent la îmbunătăţirea calităţilor fizice ale superfosfatului şi la înlocuirea lui cu îngrăşăminte concentrate, simple sau complexe, cu folosirea altor reactivi decît acidul sulfuric sau prin produse obţinute pe cale termică. În primul rînd, a arătat referentul, este necesară îmbunătăţirea calităţilor fizice ale superfosfatului prin granulare şi amonizare. În al doilea rînd, este indicată fabricarea termofosfaţilor şi folosirea acidului azotic pentru obţinerea nitrofosului, îngrăşăminte care se obţin fără consum de acid sulfuric şi la un preţ mai mic decît al superfosfatului.

Introducerea economică a îngrăşămintelor concentrate ca superfosfatul concentrat, fosfaţii de amoniu şi precipitatul este condiţionată de valorificarea concomitentă a elementelor rare din materia primă fosfatică, cît şi de utilizarea fosfogipsului ca materie primă pentru fabricarea acidului sulfuric.

Ing. *D. Teodorescu* şi ing. *Macavei* au prezentat referate privind producţia de superfosfat la uzinele de îngrăşăminte chimice „Petru Poni" şi „Combinatul chimic nr. 2".

Ing. *S. Benari* a făcut o expunere de sinteză asupra rolului microelementelor, subliniind importanţa acestora în agricultură şi posibilităţile industriei chimice de a pune la dispoziţia agriculturii îngrăşăminte şi diferite deşeuri industriale, cu conţinut de microelemente.

A fost apoi prezentată comunicarea colectivului Prof. *C. Pîntea, D. Pleşa, I. Popescu, L. Lazăr, A. Leonte, A. Untu, E. Teleman*, „Influenţa microelementelor (bor şi uraniu) asupra creşterii şi dezvoltării plantelor" în care s-a arătat că atît borul cît şi uraniul, ca microelemente, influenţează pozitiv creşterea şi dezvoltarea porumbului, deosebindu-se numai în ceea ce priveşte natura acţiunii lor.

Prof. *C. Pîntea* a făcut de asemenea o informare asupra Consfătuirii Internaţionale de Îngrăşăminte Chimice, ce a avut loc la Belgrad în 1956 şi în care a fost discutată problema utilizării microelementelor în agricultură.

În referatul „Rezultatele a două experienţe cu microelemente una cu grîu şi alta cu porumb, prin tratarea seminţei" de prof. *C. Liteanu*, prof. *Gh. Miron, O. Popescu, A. Luca, Em. Pop*, au fost comunicate rezultatele experienţelor în cîmp executate în anul 1955 la grîu şi porumb, prin tratarea seminţei înainte de însămînţare cu soluţii de microelemente. (Cu, Mn, Zn).

Ing. *N. Bălan* a prezentat un referat privind utilizarea îngrăşămintelor bacteriene.

Ing. *N. Vintileanu*, ing. *T. Rusu*, ing. *Fl. Constantinescu*, ing. *N. Nistor* şi ing. *Muranescu* au prezentat referate privind rezultatele practice ale folosirii îngrăşămintelor chimice. În referate au fost arătate rezultatele obţinute prin folosirea îngrăşămintelor, greutăţile ce mai există datorită calităţii necorespunzătoare a unora din îngrăşămintele livrate, insuficienţa mijloacelor pentru mecanizarea incorporării în sol a îngrăşămintelor etc şi s-au făcut propuneri de măsuri pentru lichidarea deficienţelor semnalate.

Comunicările „Determinarea electronometrică a azotului nitric din azotatul de amoniu" de dr. *G. Pavlovschii* şi *E. Gruia* şi „Analiza electronometrică a îngrăşămintelor fosfatice" de dr. *G. Pavlovschii* şi *M. Dobreanu*, au arătat metode de analiză a îngrăşămintelor chimice cu ajutorul flamenfotometrului.

În comunicarea „O tehnică simplificată la dozarea turbidimetrică a fosforului din sol" ing. *C. Petrescu* a prezentat o metodă analitică expeditivă, aplicabilă şi în condiţiile de slabă dotare de pe teren.

În referatul „Perspectiva industriei de îngrăşăminte chimice în R.P.R. "ing. *Anton Constantinescu*, locţiitor al Ministrului Industriei Chimice, a arătat că în timp ce pînă la 23 August 1944, producţia de îngrăşăminte din ţara noastră depăşea cu puţin 1 000 t/an, în 1956, primul an al celui de al doilea cincinal, s-au produs 53 800 t superfosfat şi 13 900 t îngrăşăminte cu azot. Îmbunătăţiri au fost obţinute şi în privinţa calităţii îngrăşămintelor fabricate. Astfel, la superfosfat a fost mărit la peste 80 % randamentul de conversie a P_2O_5. Pentru îmbunătăţirea calităţii superfosfatului s-a prevăzut neutralizarea acidităţii libere şi apoi granularea lui. Noua instalaţie de superfosfat care va intra în producţie la uzinele de îngrăşăminte „Petru Poni" în cursul anului 1957 va înlătura deficienţele ce mai există, încît superfosfatul fabricat va fi de calitate superioară şi constantă. La îngrăşămintele cu azot, soluţia dată de colectivul de la IPROCHIM condus de conf. ing. *U. Corina* a rezolvat problema aglomerării azotatului de amoniu prin introducerea unei cantităţi de 0,03 % amarant. Preţul de cost al îngrăşămintelor s-a redus în 1955 cu 1 % faţă de 1951, iar pentru azotatul de amoniu cu 20 % faţă de 1953 ; în primele trei trimestre ale anului 1956, preţul de cost al azotatului de amoniu a fost redus cu 15 % faţă de 1955.

Pentru a putea da agriculturii noi sortimente de îngrăşăminte a căror utilizare a dat în alte ţări rezultate bune şi care din punct de vedere economic sînt mai rentabile, în institutele M.I.Ch. au fost dezvoltate sectoare de cercetări şi de proiectări pentru îngrăşăminte. Au fost obţinuţi în pilot termofosfaţi alcalini, termofosfaţi defluoruraţi sinterizaţi, iar în 1957 se vor obţine termofosfaţi magnezieni, termofosfaţi defluoruraţi topiţi, superfosfat cu microelemente, nitrofos, amofos, etc. În anii următori se vor continua cercetările pentru punerea la punct a procedeelor de fabricare a îngrăşămintelor complexe, concentrate cu fosfor şi azot. Pentru verificarea noilor sortimente, M.I.Ch. a organizat, urmînd exemplul Uniunii Sovietice, staţiuni experimentale agrochimice. În anul 1957 în aceste staţiuni se va trece la verificarea în al doilea an a eficacităţii termofosfatului alcalin şi magnezian în comparaţie cu superfosfatul, a nitrocalcarului în comparaţie cu azotatul de amoniu şi a amoniacului lichid. În anii viitori vor fi experimentate noile îngrăşăminte nitrofos, amofos, precum şi o serie de microelemente.

Pentru realizarea sarcinilor prevăzute în Directivele celui de al doilea Congres al P.M.R., urmează să se termine fabrica de îngrăşăminte fosfatice cu o capacitate de 100 000 t/an şi să se construiască o nouă fabrică de îngrăşăminte cu azot, cu o capacitate de 150 000 — 200 000 t/an.

Dezvoltarea industriei îngrăşămintelor cu azot este prevăzută peste necesarul agriculturii, creîndu-se disponibilităţi de export întrucît există posibilitatea producerii lor la un preţ foarte redus, datorită importantelor rezerve de gaz metan şi creării în viitor a unor hidrocentrale furnizoare de energie electrică ieftină. Prin dezvoltarea sectorului de îngrăşăminte cu azot, capacitatea instalată va ajunge în 1960 de 250 000 t, 1965 de 1 milion tone, iar în 1970 de 2 milioane t/an, adică de 160 ori mai mult decît în 1955. Producţia de îngrăşăminte cu fosfor va ajunge în 1960 la 250 000 t/an, în 1965 la 500 000 t/an, în 1970 la 1 000 000 t/an, adică de 22,4 ori mai mult decît în 1955.

În viitor vor fi fabricate îngrăşămintele : azotat de amoniu, nitrocalcar, nitrofos, sulfat de amoniu şi amoniac, ca îngrăşăminte cu azot şi superfosfat, superfosfat granulat, termofosfaţi defluoruraţi, şi termofosfaţi magnezieni. După punerea la punct a proceselor tehnologice, vor fi introduse în producţie îngrăşămintele concentrate şi complexe.

Datorită uzinelor noi de mare capacitate care vor fi utilate cu cele mai moderne aparate şi prevăzute cu o completă mecanizare-automatizare, preţul de cost al îngrăşămintelor va scădea simţitor, faţă de cel realizat în 1955, va fi redus în 1970 cu circa 80% pentru îngrăşămintele cu azot şi cu circa 25—30% pentru îngrăşămintele cu fosfor.

În continuare, în referate se arată că sectorul agricol are sarcina de a face într-un ritm mai accelerat experimentarea noilor îngrăşăminte, dintre care unele au fost date încă din anul 1954. Sînt arătate de asemenea problemele ce mai trebuie rezolvate în legătură cu transportul şi depozitarea îngrăşămintelor precum şi folosirea în agricultură a unor deşeuri industriale.

În concluzie referentul a propus ca avîndu-se în vedere complexitatea problemelor legate de fabricarea îngrăşămintelor şi de utilizarea lor, să se constituie o comisie permanentă formată din specialişti din sectoarele chimic, agricol şi din celelalte sectoare interesate.

La discuţiile ce au urmat au luat parte ing. *O. Rusu*, prim secretar al Consiliului Central ASIT, prof. dr. *C. Liteanu*, prof. *dr. C. Macarovici*, prof. *D. Davidescu*, ing. *H. Landau*, conf. ing. *N. Mendelson*, dr. ing. *I. Moldovan*, dr. *Ana Hulea* şi ing. *Gh. Chivu* şi numeroşi alţi participanţi la consfătuire.

* * *

Din referatele prezentate în consfătuire şi dezbaterile ce au avut loc se desprind o serie de concluzii în urma cărora consfătuirea a făcut următoarele recomandări :

— Intensificarea elaborării hărţilor pedologice şi difuzarea materialului elaborat pînă în prezent unităţilor beneficiare, pentru a fi folosit în practică

— Valorificarea datelor experimentale obţinute pînă în prezent de ICAR şi Instituţiile agronomice prin publicaţii la nivelul celor chemaţi să le folosească.

— Lărgirea reţelei experimentale prin înfiinţarea punctelor de sprijin pentru toate tipurile de sol şi în toate regiunile din ţară precum şi lărgirea sortimentelor de plante experimentate cu îngrăşăminte. Înscrierea problemelor de aplicare a îngrăşămintelor chimice în planurile de activitate ale Institutelor de învăţămînt superior şi mediu, ale caselor laborator din G.A.C. a loturilor demonstrative raionale şi comunale ca şi în cele ale unităţilor agricole socialiste.

— Organizarea de către Ministerul Agriculturii a unor laboratoare agrochimice, dotate cu aparatura necesară, pe lîngă laboratoarele regionale de controlul seminţelor.

— Ministerul Agriculturii, Ministerul Gospodăriilor Agricole de Stat şi Consiliul Central ASIT să intensifice propaganda în legătură cu folosirea îngrăşămintelor chimice prin loturi demonstrative, pulbicaţii, tipărituri ca şi prin acţiuni (schimburi de experienţă, demonstraţii practice, consfătuiri, conferinţe) care să demonstreze eficacitatea îngrăşămintelor chimice.

— Stabilirea necesarului de sortimente de îngrăşăminte să se facă pornind de jos în sus, de la unităţile direct productive, în funcţie de condiţiile naturale şi de planul de cultură, iar asigurarea unităţilor productive cu aceste cantităţi şi sortimente, să se facă la termenele solicitate.

— Sarcina distribuirii îngrăşămintelor la timp şi conform necesităţilor unităţilor agricole să revină cooperaţiei în cadrul căreia să ia fiinţă o unitate puternică de aprovizionare şi desfacere la consumatori, pentru îngrăşăminte şi insectofungicide (în afara unităţilor GOSTAT) alocîndu-se mijloacele necesare de depozitare şi transport în acest scop.

— Reţeaua experimentală a Academiei R.P.R., Ministerului Agriculturii şi Ministerului Gospodăriilor Agricole de Stat să asigure experimentarea, omologarea şi folosirea întregului sortiment de îngrăşăminte propuse de Ministerul Industriei Chimice (Institutele de cercetări) ca de exemplu : amoniac anhidru şi apă amoniacală, nitrofos, nitrocalcar cu 25% N, termofosfaţi de diferite tipuri, îngrăşăminte cu microelemente precum şi diferite deşeuri de fabricaţie.

— Se recomandă Ministerului Industriei Metalurgice şi Construcţiilor de Maşini ca împreună cu Ministerul Agriculturii să studieze posibilităţile asigurării cu maşini corespunzătoare pentru încorporarea îngrăşămintelor în sol, cu capacitate sporită de lucru, precum şi maşinile necesare experimentării noilor sortimente propuse.

— Se recomandă institutelor de cercetări ale Academiei R.P.R. şi Ministerului Agriculturii să treacă la cercetarea fiziologiei nutriţiei plantelor, folosind metoda atomilor marcaţi.

— Se recomandă Ministerului Industriei Chimice să livreze îngrăşămintele ambalate în mod corespunzător şi însoţite de buletine de analiză şi de instrucţiuni de manipulare şi depozitare.

— Se recomandă ca stabilirea preţului de vînzare a îngrăşămintelor să se facă după conţinutul acestora în substanţă activă.

— Se recomandă Ministerului Industriei Chimice ca împreună cu Comitetul de Stat al Planificării să facă studii tehnico-economice pentru a se stabili din punct de vedere al economiei naţionale, care dintre sortimentele de îngrăşăminte sînt indicate economic a se fabrica la noi în ţară sau a se găsi alte soluţii astfel încît agricultura să fie pusă în situaţia de a primi îngrăşăminte ieftine, de mare eficacitate, la preţuri care să asigure o rentabilitate pe economia naţională.

— Se recomandă Ministerului Industriei Chimice să ţină contact permanent cu Ministerul Agriculturii şi Ministerul Gospodăriilor Agricole de Stat pentru ca împreună să urmărească şi să rezolve continuu şi permanent toate problemele privind fabricarea îngrăşămintelor şi condiţiile cerute de agricultură.

— Pentru descongestionarea uzinelor de îngrăşăminte chimice trebuie asigurat pe tot timpul anului un parc de vagoane pentru transportul produselor în ritmul cerut de fabricaţie.

— Se recomandă Consiliului Central ASIT să formeze o comisie permanentă, operativă, care să urmărească îndeplinirea recomandărilor acestei consfătuiri precum şi să facă propuneri organelor de Stat privind rezolvarea tuturor problemelor chimizării agriculturii. Această comisie să fie compusă din specialişti reprezentînd departamentele interesate în această problemă (Min. Agriculturii, M.I.Ch, Min. Gosp. Agricole de Stat, Min. Ind. Uşoare, Min. Ind, Alimentare, Min. Ind. Met. şi Constr. de Maşini, Min. Căilor Ferate ş.a.)

— Avînd în vedere vastitatea problemelor privind chimizarea agriculturii, se recomandă filialelor ASIT din centrele universitare Iaşi, Cluj, Timişoara, să-şi organizeze comisii de îngrăşăminte formate din specialişti din sectoarele agricol şi chimic.

— Se recomandă Consiliului Central ASIT (Comisia de îngrăşăminte) să organizeze periodic consfătuiri în legătură cu chimizarea agriculturii.

— Consilul Central ASIT să asigure publicarea şi difuzarea materialelor prezentei consfătuiri.

ASIT

Országos Idányi Könyvtár

CĂTRE CITITORI

IN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie, maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective, cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa; Str. Ion Ghica nr. 3, etaj. I, telef. 3.07.30

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Chimice și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția: București str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telef.: 3.57.28 și 3.07.30. Administrația și Casieria: Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT" — Abonamentele se primesc la sediile filialelor și subfilialelor A.S.I.T. din întreaga țară precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T.. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central ASIT 071012 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, București. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; — Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri lei 30 anual. — Prețul unui exemplar 5 lei.

Nomograma pentru determinarea sulfului în cenușa de pirită

Dr. O. Frehden și ing. Sara Heller

Formula de calcul:

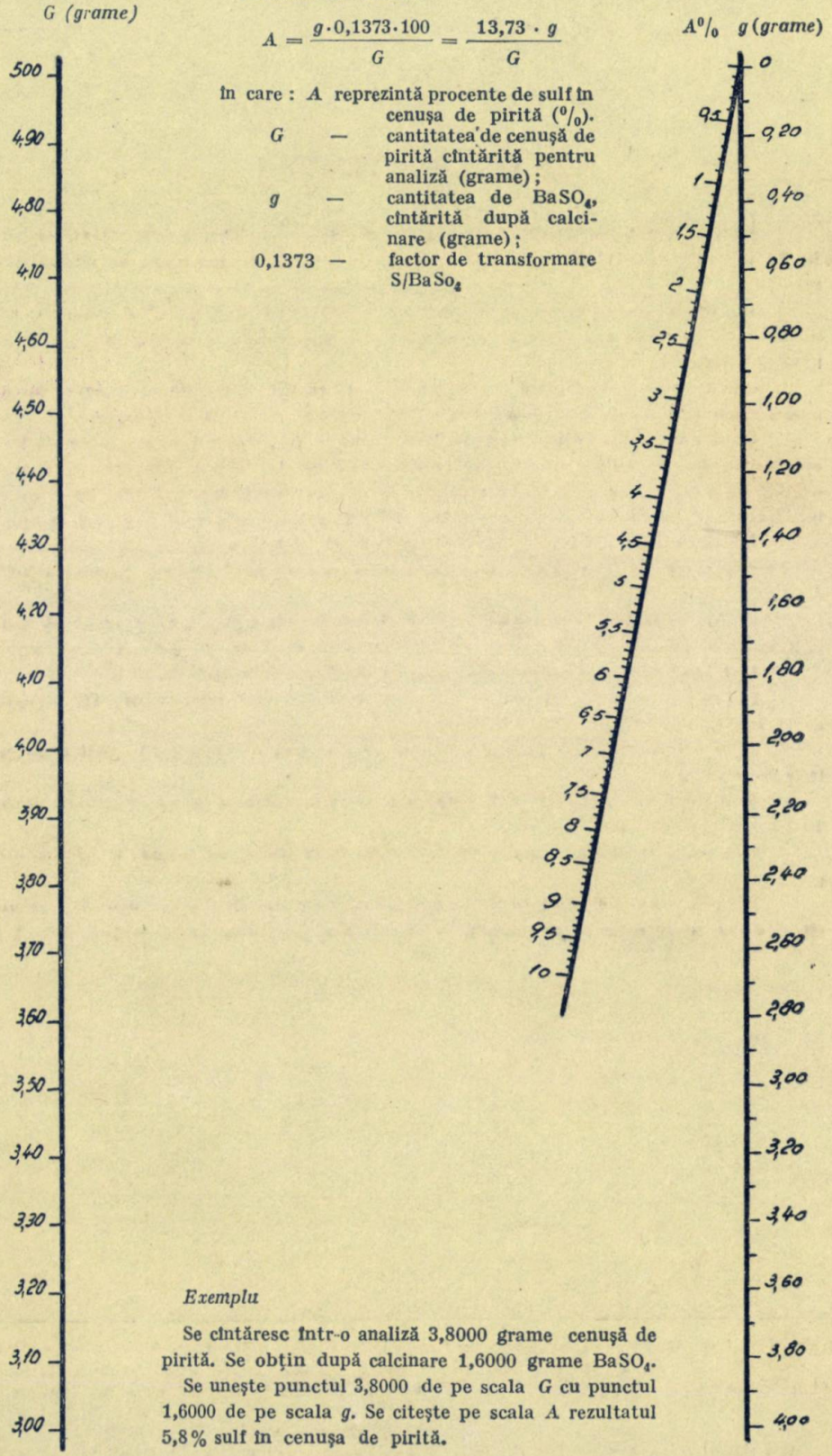
$$A = \frac{g \cdot 0{,}1373 \cdot 100}{G} = \frac{13{,}73 \cdot g}{G}$$

în care: A reprezintă procente de sulf în cenușa de pirită (%).

G — cantitatea de cenușă de pirită cîntărită pentru analiză (grame);

g — cantitatea de $BaSO_4$, cîntărită după calcinare (grame);

0,1373 — factor de transformare $S/BaSo_4$



Exemplu

Se cîntăresc într-o analiză 3,8000 grame cenușă de pirită. Se obțin după calcinare 1,6000 grame $BaSO_4$.

Se unește punctul 3,8000 de pe scala G cu punctul 1,6000 de pe scala g. Se citește pe scala A rezultatul 5,8% sulf în cenușa de pirită.

C. 2690. Intr. Poligrafică nr. 3 — București R.P.R.

Lei 5

KAT

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Institut. de Documentare Tehnică
BUCUREŞTI
OBMEH - ECHANGE
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - CMEHA

3

1957

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII Nr. 3 MARTIE 1957

S U M A R

Pag.

* * * : Un rodnic bilanţ al unui an de muncă 145

Gh. Trandafirescu, A. Koslavski şi *E. Banck* : Utilizarea directă a gazelor produse prin cracarea metanului pentru fabricarea clorurii de vinil 147

A. Ianu, D. Totoescu şi Z. Coşocaru : Comportarea ca pământ decolorant a unor reziduuri de la prelucrarea serpentinelor nichelifere 154

A. Kalman, F. Ropceanu, L. Creangă, N. Zorio şi *G. Budici* : Prelucrarea diatomitelor romîneşti şi posibilităţile de utilizare 158

Gr. Bălănescu : Colorarea produselor alimentare 162

I. V. Buda : Dezincarea în vid a plumbului. 166

E. Haim : Teoriile cinetice ale elasticităţii cauciucului 171

I. Soltan : Tehnologia de execuţie şi montaj a primului rezervor sferic din ţara noastră 178

PROTECŢIA MUNCII

Vl. Lambrino : Protecţia contra radiaţiilor ionizante în diferite sectoare de muncă . . 181

CRONICĂ 189

LABORATOR

C. Liteanu şi *T. Braun* : Titrări prin formare de combinaţii complexe (complexometrice) cu privire specială asupra chelatometriei 190

O. Comerzan şi I. Goldhaar : O metodă rapidă pentru determinarea porozităţii şi fisurilor la tabla cositorită 201

NOTE

I. Barbu şi *G. Reinhorn* : Un aparat pentru determinarea benzenului şi a solvenţilor în gaze 203

I. Cornea, V. Hirsch şi *E. Rabinovitz* : Contribuţii la studiul purificării uleiului de terebentină sulfat din ţară 204

DOCUMENTARE 206

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 213

DIN ACTIVITATEA A.S.I.T. 216

★

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **St. Lupan**, redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu** — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuş** — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. şi laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Országos Mészeti Könyvtár TULAJDONA

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

***: Итог плодотворной работы за истекший год . . . 145

Г. Трандафиреску, А. Козловский и *Е. Банк:* Непосредственное использование метанового крекинг-газа в производстве винилхлорида . . . 147

А. Яну, Д. Тотоеску, З. Кошокару: Поведение как отбеливающей земли ряда отходов переработки отечественных серпентинов . . . 151

А. Калман, Ф. Ропчану, Л. Крянга, Н. Зорио и *Г. Будич:* Переработка румынских диатомитов и возможности их использования. 158

Г. Баланеску: Окрашивание пищевых продуктов . . . 162

И. В. Буда: Вакуумное извлечение цинка из свинца . . . 166

Е. Хайм: Кинетические теории эластичности каучука . . . 171

И. Золтан: Технология сооружевия и монтажа первого сферического резервуара в РНР. . . . 178

ОХРАНА ТРУДА . . . 181

ЛАБОРАТОРИЯ . . . 189

ЗАМЕТКИ . . . 190

ЗАРУБЕЖНАЯ ТЕХНИКА И ЭКОНОМИКА 203

ДОКУМЕНТАЦИЯ . . . 206

ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АСИТ . . . 213

ХРОНИКА . . . 216

SOMMAIRE

Page

*** : Les résultats fructueux d'une année de travail . . . 145

Gh. Trandafirescu, A. Koslavski et *E. Banck* : L'utilisation directe des gas produits par craquage du méthane pour la fabrication du chlorure de vinyle . . . 147

A. Ianu, D. Totoescu et *Z. Coşocaru* : Le comportement comme terre à blanchir de quelques residus provenant du traitement des serpentines indigènes . . . 154

A. Kalman, F. Ropceanu, L. Creangă, N. Zorio et *G. Budici* : Le traitement des diatomites roumains et les possibilités de leur utilisation . . . 158

Gr. Bălănescu : La coloration des produits alimentaires . . . 162

I. V. Buda : Le dezincage sous vacuum du plomb . . . 166

E. Haim : Les théories cinétiques de l'élasticité du caoutchouc . . . 171

I. Soltan : La technologie de l'éxécution et du montage du premier réservoire sphérique dans la R.P.R. . . . 178

PROTECTION DU TRAVAIL . . . 181

CHRONIQUE . . . 189

LABORATOIRE . . . 190

NOTES . . . 203

DOCUMENTATION . . . 206

NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES . . . 213

DE L'ACTIVITÉ DE L'A.S.I.T. . . . 216

SUMMARY

Page

*** : Succesful results of the last year glavour 145

Gh. Trandafirescu, A. Koslavski and *E. Banck* : Direct utilisation of gases resulted from methane cracking for the vinyl chloride manufacturing . . . 147

A. Ianu, D. Totoescu and *Z. Coşocaru* : Behaviour of residues from some domestic pre-tracted serpentines, as bleaching clay . . . 154

A. Kalman, F. Ropceanu, L. Creangă, N. Zorio and *G. Budici* : Treatment of roumanian diatomites and posibilities of their utilisation 158

Gr. Bălănescu : Foods colouring . . . 162

I. V. Buda : Vacuum rennoval of zinc from cead . . . 166

E. Haim : Kinetic theories of rubber elasticity . . . 171

I. Soltan : The technology of execution and assembling of the first spherical tank in the R.P.R. . . . 178

LABOUR PROTECTION . . . 181

CHRONICAL . . . 189

LABORATORY . . . 190

NOTES . . . 203

DOCUMENTATION . . . 206

ECONOMICAL AND INDUSTRIAL WORLD NEWS . . . 213

ON THE ACTIVITY OF THE A.S.I.T. . . . 216

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

*** : Erfolgreiche Bilanz eines Arbeitsjahres 145

Gh. Trandafirescu, A. Koslavski und *E. Banck* : Direkte Verwendung der aus den Methankrakken erzeugten Gase zur Herstellung von Vinylchlorid . . . 147

A. Ianu, D. Totoescu und *Z. Coşocaru* : Das Verhalten als Bleicherde der aus der Verarbeitung inländischer Serpentine erhaltenen Rückstände . . . 154

A. Kalman, F. Ropceanu, L. Creangă, N. Zorio und *G. Budici* : Die Verarbeitung der inländischen Diatomiten und deren Verwendungsmöglichkeiten . . . 158

Gr. Bălănescu : Färbung von Lebensmittelprodukten. . . . 162

I. V. Buda : Entzinkung des Bleis im Vacuum . . . 166

E. Haim : Die kinetischen Theorien der Elastizität des Kautschuks . . . 171

I. Soltan : Technologie der Ausführung und Montage des ersten kugelförmigen Behälters in der R.V.R. . . . 178

ARBEITSSCHUTZ . . . 181

CHRONIK . . . 189

LABORATORIUM. . . . 190

NOTIZEN . . . 203

DOKUMENTATION . . . 206

KURZBERICHTE AUS DER CHEMIE-WIRTSCHAFT UND INDUSTRIE DER GANZEN WELT . . . 213

AUS DER A.S.I.T. TÄTIGKEIT . . . 216

Г. Трандафиреску, А. Козловский и Е. Банк: **Непосредственное использование метанового крекинг-газа на производстве винилхлорида.**

Описываются попытки произведенные на полупромышленной установке по использованию крекинг-газа, полученного из естественного газа, содержавшего 10—12% ацетилена, в производстве винилхлорида При температуре в 170° в кожухе реактора полученное преобразование и удельная производительность аналогичны процессу синтеза с концентрированным ацетиленом (96—98%).

Даются данные об отделении винихлорида абсорбцией посредством растворителей и адсохцией на активированном угле.

678.743 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 3 (martie)

И. В. Буда: **Вакуумное извлечение цинка из свинца.**

Указываются преимущества нового способа извлечения цинка из свинца, сравнительно со старыми способами окислительного, ощелачивающего и хлорирующего извлечения. Благодаря значительной разнице между упругостью паров обоих металлов, цинк может быть извлечен почти полностью.

Автор дает описание лабораторных исследований. Наибольший выход извлеченного цинка (96—98%) получен 4—5 часовой обработкой при температуре в 650°С. В промышленном масштабе данный способ не нуждается в применении реагентов и требует лишь незначительный расход топлива.

669.443 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 3 (martie)

А. Яну, Д. Тотоеску и Зинаида Кошокару: **Поведение как отбеливающей земли ряда отходов переработки отечественных серпентинов.**

В целях расширения базы отечественного сырья и его комплексного использования, в статье рассматривается обесцвечивающая способность отходов переработки серпентинов после извлечения магния аммиачными солями.

Установлено, что эти отходы обладают, без какой либо дополнительной обработки, высокой отбеливающей способностью, аналогичной отбеливающей земле „Сондафин".

553.543;661.183.45
Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 3 (martie)

Е. Хайм: **Кинетические теории эластичности каучука.**

В статье описываются результаты, достигнутые в области кинетической теории эластичности каучука в случае нитевидной макромолекулы. Определяются статистические свойства макромолекулы в продолжении ее совершенно свободных концов, а затем с фиксированными концами. На основе разработанной Куном теории делается расчет зависимости распределения расстояния r между концами, как в случае незначительных, так и больших удлинений.

678.014:539.3
Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 3 (martie)

А. Калман, Ф. Ропчану, Лаура Крянга Н. Зорио и Джорджета Будич: **Переработка румынских диатомитов и возможности их использования.**

Указываются различные виды применения диатомитов, особенно как фильтрационных материалов в сахарной и химической промышленности, как изоляторов. наполнителей и пр.

Авторы приводят методы очистки, применяемые для получения высококачественных продуктов, не уступающих заграничным, а также отмечают работы, уточнившие области применения местных диатомитов, а имено для фильтрации воды, как отбеливающее вещество, сырье для химической промышленности,

553.625 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 3 (martie)

В. Ламбрино: **Защита против ионизирующих излучений в различных рабочих секторах.**

В статье вкратце описываются свойства ионизирующих излучений, их действие на организм и единицы измерения. Указываются допускаемые дозы, защитные мероприятия в рабочих секторах, где применяются радиоактивные вещества и радиоактивные изотопы.

Для каждого вида излучения дается предельная допускаемая доза и указываются защитные меры, установленные в 1950 г. Международной Комиссией по защите против излучений, с дополнениями, внесенными в 1955 г.

628.518;661.879;546.79
Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 3 (martie)

Г. Баланеску: **Окрашивание пищевых продуктов.**

Автор указывает на опасность применения синтетических красителей в пищевой промышленности. Некоторые из них могут вызвать тяжелое отравление организма, другие обладают явно выраженным ракопорождающим действием.

Приводится ряд критерий токсикологической оценки пищевых красителей и описываются методы их аналитического контроля, а также результаты исследований по получению естественных пищевых красителей. В заключение даются рекомендации по производству и качественному контролю пищевых красителей.

668.8;614.31 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 3 (martie)

К. Литяну и Т. Браун: **Титрование с образованием комплексных (комплексометрических) соединений, с особым рассмотрением келатометрии.**

Статья содержит общее описание теории титрования путем образования комплексных соединений, причем особое внимание уделяется комплексам, в которых металлический ион координирует лишь одну группу. Авторы излагают принцип метода келатометрического титрования и приводят ряд применяемых в практике комплексометрических индикаторов.

Дается ряд примеров комплексометрического титрования различных ионов (Ca, Ni, Co, Md, Zu, Cd, Pb, Fe, Sr, Ba, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CN^-, и др.).

545.2 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 3 (martie)

I. V. Buda: **Entzinkung der Bleis im Vakuum.**

Es wird auf die Vorteile der neuen Methode für die Entzinkung des Bleis im Vakuum, im Vergleich zu den alten Methoden der oxydierenden, alkalischen oder chlorierenden Entzinkung hingewiesen. Der grosse Dampfspannungsunterschied zwischen den beiden Metallen ermöglicht eine fast komplete Entfternung des Zinkes.

Der Verfasser beschreibt die Ergebnisse der Laboratoriumsversuche. Man erzielte eine maximale Extraktionsausbeute des Zinkes (96 — 98 %) bei 650°C und einer Versuchsdauer von 4—5 Stunden.

669.443 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 3 (martie)

E. Haim: **Die kinetischen Theorien der Elastizität des Kautschuks.**

Der Artikel erläutert die Ergebnisse der kinetischen Theorie der Elastizität des Kautschuks im Falle einer faserartigen Makromoleküle fest, indem man sie erst als völlig frei, dann als mit fixierten Enden betrachtet.

Auf Grund der von Kuhn ausgearbeiteten Theorie wird die Verteilungsfunktion der Entfernung r zwischen den beiden Enden, sowohl im Falle der grossen, als auch der geringen Streckungen, berechnet.

678.014:539.3
Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 3 (martie)

Vl. Lambrino: **Der Schutz gegen die ionisierenden Strahlungen auf verschiedenen Arbeitsgebieten.**

Im Artikel werden kurz die Eigenschaften der ionisierenden Strahlungen, deren Einwirkung auf den Organismus, sowie Masseinheiten, beschrieben. Der Verfasser zeigt die zulässliche Dosis und die Schutzmassregeln an, die man in den Arbeiten mit radioaktiven Präparaten und Isotopen anwenden muss.

Für jede Strahlung wird die maximale zulässige Dosis, sowie die Schutzmassregeln, die von der internationalen Kommission für den Schutz gegen Strahlungen im Jahre 1950 empfohlen und mit den neuesten Massregeln von 1955 ergänzt wurden, angegeben.

628.518;661.879;546.79
Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 3 (martie)

C. Liteanu und T. Braun: **Titrationen durch Bildung von Komplexverbindungen mit speziellem Hinweis auf die Chelatometrie.**

Im Artikel geben die Verfasser einen Überblick auf die allgemeine Theorie der Titration, wo sich Komplexverbindungen bilden und befassen sich besonders mit den Komplexen in welchen der metallische Ion eine einzige Gruppe koordiniert. Es wird das Prinzip der chelatometrischen Titration, sowie eine Reihe von komplexometrischen Indikatoren angegeben.

Die Verfasser zählen einige Beispiele der komplexometrischen Titration von Ca, Cu, Ni, Mg, Zn, Cd, Pb, Fe, Sr, Ba, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CN^-, u.s.w. auf, um die Vorteile der Chelatometrie hervorzuheben.

545.2 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 3 (martie)

Gh. Trandafirescu, A. Koslavski, und E. Banck: **Direkte Verwendung der aus den Methancracken erzeugten Gase zur Herstellung von Vinylchlorid.**

Es werden die Ergebnisse der Arbeiten in einer Versuchsanlage zur Verwendung von Crackprodukten des Methans mit einem Acetylängehalt von 10 — 12 % für die Herstellung von Vinylchlorid beschrieben.

Bei 170°C im Mantel des Reaktionsgefässes, erzielte man eine Konversion und spezifisches Erzeugnis, die der Synthese mit konzentriertem Acetylän (96 — 98 %) gleichkamen.

Es werden Trennungsmethoden für das Vinylchlorid angegeben.

678.743 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 3 (martie)

A. Janu, D. Totoescu und Zinaida Coşocaru: **Das Verhalten als Bleicherde der aus der Verarbeitung inländischer Serpentine erhaltenen Rückstände.**

Das Studium über die Bleichkraft der Rückstände, die von der Verarbeitung der Serpentine auf Magnesium mit Hilfe von Ammoniumsalzen zurückbleiben, stellt einen Beitrag zur Erweiterung der inländischen Rohstoffbasis und der komplexen Verwertung dieser Rohstoffe dar.

Man stellte fest,dass diese Rückstände, ohne andere Behandlung, eine bemerkenswerte Bleichkraft besitzen, die den Eigenschaften der Bleicherde „Sondafin" gleichkommt.

553.543;661.183.45
Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 3 (martie)

A. Kalman, F. Ropceanu, Laura Creangă, N. Zorio und Georgetta Budici: **Die Verarbeitung der inländischen Diatomiten und deren Verwendungsmöglichkeiten.**

Man zählt die verschiedenen Anwendungen der Diatomiten auf; besonders als Filtrierzugaben in der Zucker — und Arzneimittelindustrie, als Isolatoren, Füllkörper, u. s. w. Die Verfasser beschreiben die Reinigungsmethoden, die sie angewendet haben um Produkte besserer Qualität, den ausländischen gleich, zu erzielen. Es wurden Arbeiten durchgeführt, welche die Anwendungsgebiete der inländischen Diatomiten bestimmten.

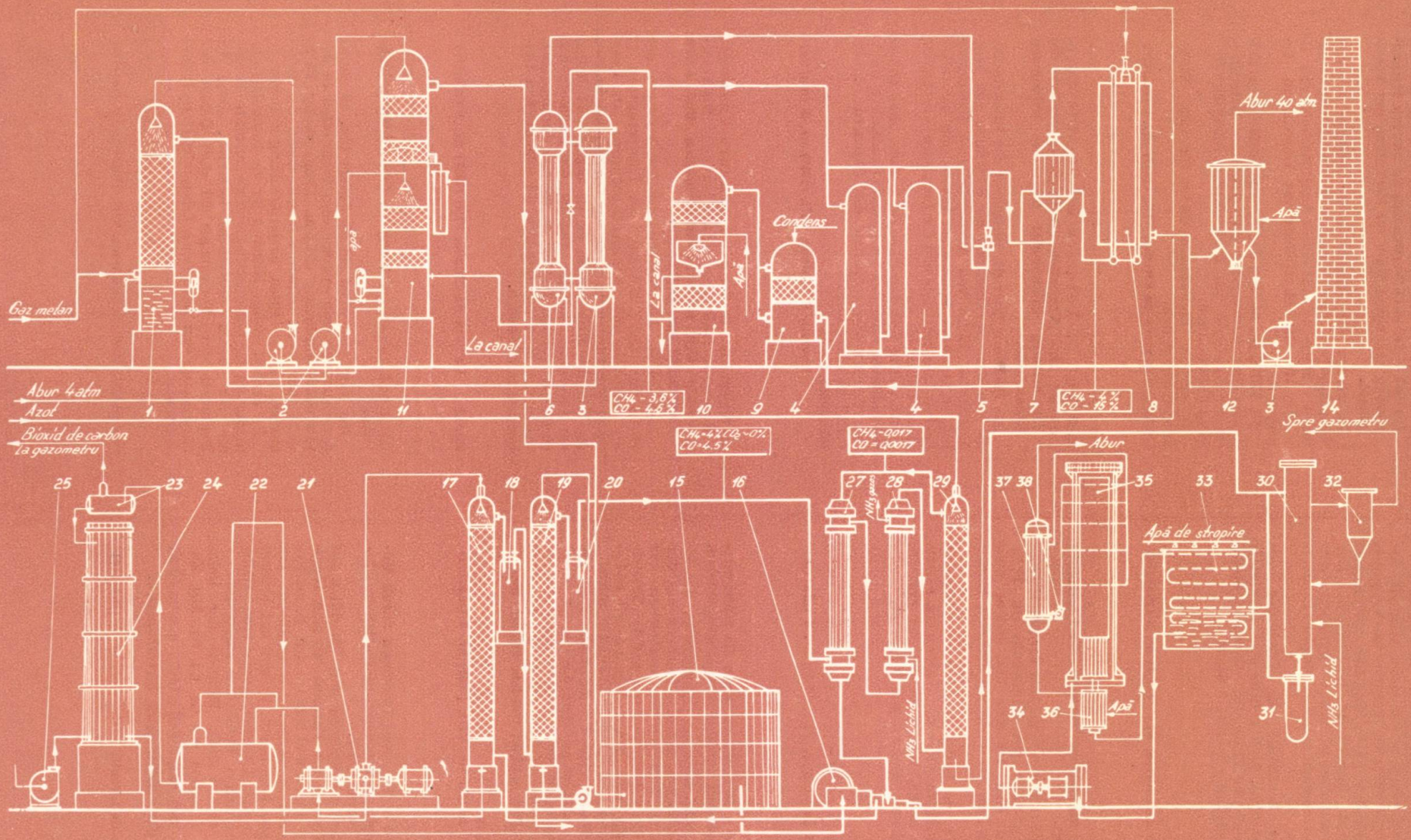
553.625 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 3 (martie)

Gr. Bălănescu: **Färbung von Lebensmittelprodukten.**

Der Verfasser weist auf die Gerfahr hin, die durch den Gebrauch von synthetischen Farbstoffen in der Lebensmittelindustrie entsteht. Einige dieser Farbstoffe führen zu schweren Intoxikationen des Organismus, andere rufen Krebserkrankungen hervor.

Es werden einige Kriterien für die toxikologische Schätzung der Lebensmittelfarbstoffe, mehrere Methoden für deren analytische Kontrolle, sowie die Ergebnisse der Forschungen auf dem Gebiet der Herstellung von natürlichen Lebensmittelfarbstoffen, angegeben.

668.8;614.31 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 3 (martie)



Schema unei instalații moderne de amoniac:

1 — saturator de gaz metan; *2* — pompă de recirculație a apei; *3* — preîncălzitor de gaz metan; *4* — desulfurator; *5* — injector de amestec; *6* — supraîncălzitor de abur; 7 — supraîncălzitor de amestec; *8* — soba de cracare; *9* — camera de stropire; *10* — convertizor de CO; *11* — răcitor final pentru gaz convertit; *12* — recuperator de căldură pentru gaze arse; *13* — ventilator de gaze arse; *14* — coșul de fum; *15* — gazometru pentru gaz convertit; *16* — compresor 325 at; *17* — turn de spălare cu apă; *18* — separator de picături; *19* — turn de spălare cu soluție NaOH; *20* — separator de picături; *21* — pompă cu turbină Fulton; *22* — vas de expansiune tr. I; *23* — vas de expansiune tr. II; *24* — turn de degazare; *25* — ventilator; *26* — pompă de recirculare NaOH; *27* — răcitor preliminar; *28* — răcitor cu amoniac; *29* — coloană de spălare cu azot lichid; *30* — răcitorul final; *31* — separator de NH_3 de înaltă presiune; *32* — separator de NH_3 de joasă presiune; *33* — schimbător de căldură; *34* — pompă de recirculație cu turbină; *35* — coloană de sinteză; *36* — preîncălzitor de apă; *37* — generator de abur; *38* — pompă de recirculație. *Consumuri specifice pentru una tonă de* NH_3: metan 1 050 m^3 *N*; apă 500 – 550 m^3; energie electrică 1 800 kWh; Se obține în plus oxigen 380 n.^{3} *N*. Necesarul de personal 0,22 oameni/una t NH_3.

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII Nr. 3 MARTIE 1957

INDEPLINIREA PLANULUI DE STAT PE ANUL 1956

UN RODNIC BILANȚ AL UNUI AN DE MUNCĂ

Zilele trecute, ziarele au adus la cunoștința tuturor roadele muncii poporului nostru muncitor, importantele succese obținute în cursul anului 1956 în dezvoltarea economiei noastre naționale, precum și în domeniul social-cultural. Comunicatul Direcției Centrale de Statistică de pe lîngă Consiliul de Miniștri asupra îndeplinirii Planului de Stat pe anul 1956 a umplut de legitimă bucurie și mîndrie pe toți oamenii muncii din patria noastră. Industria noastră socialistă, în ansamblul ei, a îndeplinit planul producției globale în proporție de 105%, iar planul producției marfă în proporție de 104%. În raport cu anul 1955, producția globală a crescut cu 11%, iar producția marfă a crescut cu 10%.

Primul an al celui de al doilea cincinal a consemnat totodată și succesele industriei noastre chimice, care și-a îndeplinit planul de producție globală în proporție de 106%, iar cel al producției marfă tot cu 106%. Comunicatul indică și creșterile înregistrate la unele produse principale, ca de pildă îngrășămintele chimice cu 118%, anvelope 111%, sodă caustică 102% etc. Datorită muncii însuflețite a lucrătorilor din industria chimică, s-au realizat în cursul anului 1956 noi sortimente de produse, cum sînt coloranți organici pentru lînă, bumbac și piele, coloranți de developare pentru fibre, noi produse farmaceutice ca acelea folosite în maladia lui Parkinson, împotriva reumatismului, penicilina ce se administrează pe cale bucală, laxative etc.

In cursul anului 1956 au fost create noi secții de fabricație care au contribuit la lărgirea sortimentelor chimice. Trebuie citate în acest sens, secția de hîrtie cretată de la Ghimbău, secția de uree pentru materii plastice de la Combinatul chimic „I. V. Stalin" secția benzidină pentru coloranți de la fabrica „Colorom" Codlea, secția Naftol A. S. de la fabrica „Spic", instalația de fibre sintetice relon de la Combinatul chimic nr. 1, fabrica de oxigen „Cățelu" din București etc.

Este important de subliniat faptul că, punînd în practică directivele Congresului al II-lea al Partidului Muncitoresc Romîn, industria chimică ramură importantă a industriei noastre grele, se dezvoltă în ritm rapid. In anul 1956 au fost deschise o serie de șantiere. Lucrările avansează rapid pe șantierul fabricii de acid sulfuric și superfosfați de la Năvodari, unitate modernă cu capacitate de 100 000 t/an îngrășăminte minerale, pe șantierul fabricii de produse sodice din Oltenia, cu o capacitate de 150 000 t/an, a uzinei de îngrășăminte azotoase din Moldova, cu o capacitate de 200 000 — 250 000 t/an, a uzinelor de clor și produse clorurate pentru combaterea dăunătorilor din agricultură, cu o capacitate de 30 000 t/an clor. Toate aceste uzine se construiesc pe baza proiectelor și utilajelor primite din Uniunea Sovietică, fapt ce constituie un prețios ajutor frățesc al marei noastre țări prietene.

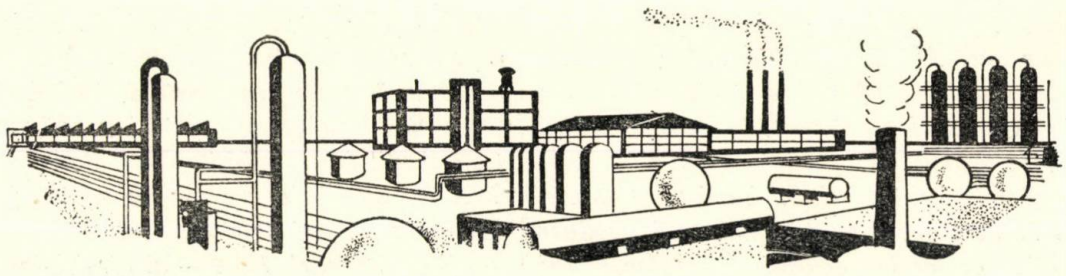
Sfîrșitul anului 1956 — al cărui bilanț rodnic l-am schițat în rîndurile de mai sus — a înregistrat de asemenea un eveniment de seamă: tratativele de la Moscova din decembrie 1956 între delegația Guvernului romîn și a Guvernului

sovietic, tratative care au deschis noi posibilități de dezvoltare a industriei chimice din patria noastră. Prin acordarea avantajoasă a unui credit industrial de 270 000 000 ruble pentru livrarea proiectelor și utilajelor necesare construcției a cinci mari unități industriale, dintre care trei uzine chimice — uzinele de cauciuc sintetic, o nouă uzină de îngrășăminte azotoase cu capacitate în prima etapă de 100 000 t/an amoniac cu posibilități de dublare — industria noastră chimică își va mări serios capacitatea sa de contribuție la avîntul economic al țării noastre.

Tot în cursul anului 1956 s-a semnat între R.P.R. și R. D. Germană, R. Cehoslovacă și R. P. Polonă, o convenție pe baza căreia a început construcția fabricilor de celuloză pe bază de stuf. Colaborarea frățească dintre țările prietene va conduce la dezvoltarea industriei de celuloză din țara noastră care deține o atît de bogată materie primă, pînă în prezent nevalorificată industrial: stuful din Delta Dunării. Colaborarea țărilor socialiste, dezvoltarea industriei chimice din țara noastră, constituie un exemplu strălucit de cooperare pe baza avantajelor reciproce, în vederea obținerii unui avînt general, a înfloririi economice a țărilor socialiste.

Desigur că dezvoltarea puternică a industriei noastre chimice solicită eforturi însemnate ale întregii economii naționale, necesită învingerea unor greutăți inerente începutului. Alături de muncitorii, tehnicienii și inginerii din industria chimică, de lucrătorii din munca de proiectare și din institutele de cercetări științifice, își vor întări eforturile și lucrătorii din construcții, din industria construcției de mașini, ca și din alte sectoare industriale.

Realizările anului 1956, primul an din cel de al doilea cincinal, sînt un început rodnic. Anul acesta ca și anii viitori trebuie să dezvolte primele roade ale acestui cincinal, trebuie să consemneze noi și însemnate victorii în înflorirea industriei noastre chimice, pilon important în făurirea unei vieți tot mai îmbelșugate în patria noastră. Cu aceste gînduri, milioane de oameni ai muncii din patria noastră scumpă au terminat lectura Comunicatului Direcțiunii Centrale de Statistică asupra îndeplinirii Planului de Stat pe anul 1956.



UTILIZAREA DIRECTĂ A GAZELOR PRODUSE PRIN CRACAREA METANULUI, PENTRU FABRICAREA CLORURII DE VINIL *)

Ing. GH. TRANDAFIRESCU, ing. L. KOSLAWSKI, ing. E. BANCK

UNUL dintre dezavantajele fabricării acetilenei din gazele naturale cu repercusiuni sensibile asupra prețului de cost, rezidă fără îndoială în faptul că acetilena se găsește în gazele de reacție în concentrații reduse, variind după procedeul utilizat și după compoziția gazelor supuse transformării, între 7 — 16%.

Alături de acetilenă se găsesc în gaze o serie de produse, compoziția gazelor fiind și ea funcție de factorii menționați mai sus. Acest lucru este ilustrat în tabela 1, unde se dau cîteva exemple de compoziția gazelor obținute din metan sau la fabricarea acetonei, găsindu-se prin aceasta o utilizare rațională a acestor gaze.

Noi am uzat de o sugestie furnizată de literatura recentă [3] pentru stabilirea unui procedeu de utilizare a gazelor conținînd acetilenă, provenite prin cracarea gazelor naturale, la fabricarea clorurii de vinil.

Clorura de vinil reprezintă astăzi, după cum probabil este cunoscut, unul dintre cele mai de seamă produse intermediare din marea industrie organică. Fabricarea produselor macromoleculare în general și a celor pe bază de clo-

Tabela 1

Component	Schoch Gaz natural	Wulff		Sachse Metan	Cracare electrică R.P.R.
		Propan	Metan		
1	2	3	4	5	6
Acetilenă	10—13	12,3	7,1	7,5—7,8	13*)
Hidrogen	38	53,6	48,3	52—54	35,5
Metan	40—45	16,4	28,0	4,6—6,1	51
Etilenă	0,8—1,0	5,9	0,9	0,3—0,7	—
Etan	3,5	—	0,05	—	0,5
Metilacetilenă	0,4—0,5	0,2	0,3	—	—
Propilenă	0,2	0,1	0,05	—	—
Propan	1,3	—	0,05	—	—
Diacetilenă	0,7—1,4	0,09	0,07	—	30 g/m³
Vinilacetilenă	0,2—0,3	0,26	0,02	—	—
Etilacetilenă	—	0,03	—	—	—
Butilenă	—	—	0,02	—	—
Butan	0,2—0,3	—	0,07	—	—
Butadienă	urme	—	—	—	—
Bioxid de carbon	0,3—0,3	1,8	1,25	3	—
Oxid de carbon	0,2—0,4	5,6	7,8	24—29	—
Azot	—	2,9	5,2	1,7—2,9	—
Benzen	0,1	0,43	0,3	—	—
Oxigen	0,2	0,37	0,42	0,4	—

*) Valoarea conținutului în acetilenă din procedeul de cracare electrică a metanului din R.P.R. reprezintă totalul acetilenă plus homologi. Procentul de homologi ai acetilenei în gaze, determinat informativ, a fost de 1%.

propan, prin procedeele de oxidare parțială cu aer sau oxigen, cracare termică și cracare electrică [1,2].

Din studierea cît de sumară a acestei tabele, ne putem da seama de complexitatea separării acetilenei din acest amestec de gaze și de ponderea cu care această separare intră în prețul de cost al acetilenei.

Stabilirea unor procedee de fabricare a acetilenei diluate așa cum rezultă din aceste fabricații, poate apărea din acest punct de vedere extrem de interesantă.

Gazele obținute la oxidarea parțială a metanului cu oxigen, pot fi întrebuințate cu succes

rură de vinil în special (clorură de polivinil, copolimeri cu acetat de vinil, nitril acrilic etc), a luat în ultimii ani o dezvoltare uluitoare astfel încît lărgirea bazei de materii prime constituie permanent o problemă capitală.

Aproximativ 55—60% din producția mondială de clorură de vinil se bazează pe reacția de a diție catalitică în fază gazoasă a acetilenei la acidul clorhidric [3]. Nu greșim dacă afirmăm că fabricarea acetilenei din gaze naturale este o consecință a dezvoltării industriei de mase plastice și în special a clorurii de vinil.

În această conjunctură, posibilitatea utilizării gazelor brute de la cracarea gazelor naturale la fabricarea clorurii de vinil, contribuie la dezvoltarea simțitoare a acestei tehnologii și la o reducere considerabilă a prețului de cost.

*) Lucrarea a fost executată în colaborare cu colectivul ing. R. Mihail și ing. N. Petrescu de la ICECHIM.

Desigur, un dezavantaj rezidă în faptul că în gazele de reacție vom găsi o concentrație scăzută de clorură de vinil (circa 13%) dar separarea acesteia este cu mult mai ușoară decît a acetilenei, în aceeași concentrație și din aceleași

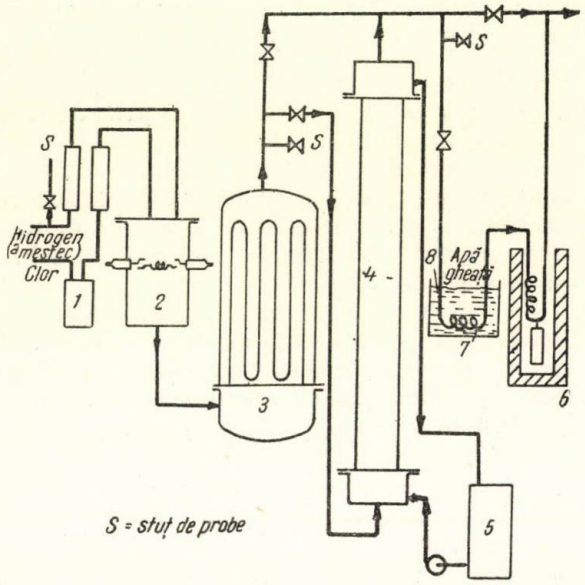


Fig. 1

1 — filtru; *2* — reactor de HCl; *3* — filtru de cărbune *4* — cameră de cataliză; *5* — regulator pentru menținerea constantă a temperaturii uleiului; *6* — condensator de temperatură joasă; *7* — prerăcitor; *8* — apă și ghiață.

gaze, după cum vom vedea în cursul acestui articol.

Schema tehnologică ce stă la baza procedeului de fabricare al clorurii de vinil din gaze de cracare conținînd acetilenă, este aceea arătată în fig. 1. În gazele liberate de homologii superiori și uscate, conținînd C_2H_2, CH_4 (eventual C_2H_6, C_3H_8 etc) H_2 și eventual CO și CO_2, dacă provin de la alt procedeu decît al arcului electric, se introduce clor cu un debit astfel reglat, încît raportul $Cl_2/C_2H_2 = 0{,}55$.

Purificarea gazelor de homologii acetilenei (metiletil, vinil - și în special diacetilenă) se poate realiza prin adsorbția selectivă pe cărbune activ sau pe fracțiuni medii de ulei de petrol sau de motorină. Ambele procedee au fost încercate de noi cu bune rezultate [2,4].

Amestecul de gaze cu clor intră într-un reactor pentru obținerea acidului clorhidric, unde clorul va reacționa cu hidrogenul preexistent în gaze. Hidrogenul fiind în exces mare față de clorul necesar, conversia clorului este cantitativă. Se formează simultan, din metan, o cantitate oarecare de negru de fum și o cantitate suplimentară de acetilenă.

Debitul de clor se va regla astfel, încît gazele la ieșirea din reactorul de acid clorhidric, să conțină un exces molar de 8 — 10% HCl față de acetilenă.

Negrul de fum format se separă într-un sistem de filtre cu saci și gazele trec la un reactor tubular, identic cu cel folosit la fabricarea clorurii de vinil din acetilenă concentrată.

De la reacție rezultă un amestec de gaze, format din clorură de vinil, acetilenă neconvertită, acid clorhidric exces, hidrogen și hidrocarburi saturate (metan, etan, propan).

Se face o spălare a gazelor într-un scruber cu apă caldă, apoi uscarea pe hidroxid de sodiu, după care se procedează la separarea clorurii de vinil.

Această separare nu face obiectul articolului citat [3] dar se specifică că separarea se poate face prin absorbție selectivă în tricloretilenă, dîndu-se ca exemplu o instalație pentru recuperarea clorurii de vinil din gazele de eșapare de la un sistem de rectificare existent la Burghausen.

Concluziile la care ajunge autorul articolului pot fi concretizate în următoarele puncte :

a) Homologii acetilenei reduc rapid activitatea catalizatorului.

b) Un exces de acid clorhidirc mai mare de 8 — 10% nu are nici un efect asupra conversiei.

c) Catalizatorul optim este preparat prin inversarea a 3,0 kg cărbune activ într-o soluție de 0,5 kg $HgCl_2$ și 0,5 kg $BaCl_2$ în 0,2 l metanol și 1,8 l apă. Amestecul se usucă 24 ore la 108°C. Celelalte tipuri de catalizator descrise, dau rezultate mai slabe.

d) Conversia scade cu creșterea vitezei spațiale, în schimb crește productivitatea specifică a catalizatorului.

e) Creșterea temperaturii în patul de cataliză mărește conversia. S-au făcut determinări la 180, 150 și 125°C. Se indică ca temperatură optimă 150°C.

f) În camera de cataliză nu se observă zone de supraîncălzire, gradientul de temperatură de-a lungul reactorului nedepășind 2...3°C .

g) Oxidul de carbon nu afectează activitatea catalizatorului. Reactorul utilizat pentru aceste determinări era tubular, cu diametrul interior de 19 mm și lungimea tuburilor de 1 300 mm.

Rezultatele medii cele mai concludente sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

Datele principale asupra conversiei acetilenei din gaze diluate, în clorură de vinil

(Exemplu mediu din studiul de literatură)

Nr. crt.	Temp. °C	C_2H_2 % val.	Vit. spațială m^3/l catal. h.	Conversie %	Producția specifică g CV/l catal
1	10,4	10,4	109	100	31
2	10,8	10,8	150	100	43
3	10,8	10,8	240	97,2	78
4	11,1	11,1	300	95	86
5	11,1	11,1	423	90	112

Făcînd acum un bilanț al principalelor avantaje și dezavantaje ale procedeului, așa cum rezultă din studiul citat, putem insera :

A v a n t a j e :

1. Utilizează acetilenă diluată, care are un preț de cost mai redus decît acetilena concentrată.

2. Utilizează pentru sinteza acidului clorhidric hidrogenul preexistent în gaze, micşorîndu-se prin aceasta şi preţul acidului clorhidric.

3. Se formează în arzătorul de HCl acetilenă suplimentară.

4. Se lucrează la viteze spaţiale mari, obţinîndu-se prin aceasta un transfer de căldură mai bun, evitîndu-se formarea produşilor secundari şi sublimarea clorurilor din patul de cataliză.

5. Productivitatea specifică a catalizatorului este cel puţin egală cu cea obţinută în procedeul clasic, lucrîndu-se la viteze spaţiale în jurul a 250 h^{-1} (produs special 72 g C.V./h şi 1 catalizator la 150°C conversia fiind 98%).

6. Separarea clorurii de vinil din gazele de reacţie este mai simplă decît a acetilenei din gazele de cracare, ameliorînd preţul de cost şi prin micşorarea energiei consumate.

Dezavantaje:

1. Pierderile de presiune sînt mai mari ca în procedeul cu acetilenă concentrată, mărindu-se prin aceasta cantitatea de energie consumată.

2. Separarea clorurii de vinil diluată este mai scumpă şi mai dificilă decît a clorurii de vinil obţinută din acetilenă concentrată.

3. Vitezele spaţiale mari, impuse de economicitatea procedeului duc la conversii mai mici, ceea ce implică şi separarea acetilenei din gazele de reacţie şi recircularea ei.

Noi ne-am propus să verificăm şi să completăm lucrarea citată şi în special să creăm condiţii de lucru astfel ca datele să devină comparabile cu cele furnizate de instalaţiile de fabricare a clorurii de vinil din acetilenă concentrată.

Înainte de punerea în funcţie a unei instalaţii bazată pe acest procedeu (o unitate semiindustrială este astăzi în curs de montaj), am ţinut să realizăm într-o staţie pilot o serie de experienţe, care să ne furnizeze date certe şi comparabile.

Studiul întreprins şi care avea drept scop stabilirea unui procedeu de fabricare a clorurii de vinil din gaze de la cracarea electrică a gazelor naturale (sau chiar a acetilenei diluate obţinute prin alte procedee), a fost divizat în următoarele puncte principale:

1. Fabricarea acidului clorhidric din clor adiţional şi hidrogen preexistent în gaze.

2. Sinteza clorurii de vinil: variaţia conversiei şi a productivităţii specifice a catalizatorului cu timpul de contact şi temperatura; influenţa raportului, înălţimea/diametrul spaţiului de cataliză. Aceste studii s-au făcut pe catalizator preparat în acelaşi fel cu cel utilizat la fabricarea clorurii de vinil prin procedeul cu acetilenă concentrată.

3. Alegerea celui mai economic procedeu de separare a clorurii de vinil din gazele de reacţie.

Ţinînd seamă că lucrarea citată de noi arată clar că prezenţa acetilenelor superioare (metil-, etil-, vinil-, dar mai ales diacetilena) provoacă, în concentraţii mai mari decît cele admise şi în R.P.R., o dezactivare rapidă a catalizatorului, nu am mai verificat această afirmaţie, care de altfel apare logică.

1. Pentru sinteza acidului clorhidric, s-au făcut trei serii de probe (vezi tabela 3).

a) S-a făcut un amestec de CH_4 şi H_2, căruia i s-a adăugat clor. S-a dirijat amestecul printr-un reactor de HCl. Flacăra este galbenă, fumegîndă şi se observă o formare abundentă de negru de fum. Totodată se formează şi ceva acetilenă (vezi tab. 3, poz. 1).

b) Prin reactorul de HCl s-a trecut un amestec de C_2H_2, H_2, N_2 şi Cl_2. Se formează HCl, iar o parte din acetilenă se descompune la negru de fum. Nu se formează produşi cloruraţi sau hidrocloruraţi ai acetilenei (vezi tab. 3, poz. 2 — 6).

c) Un amestec de CH_4, H_2 şi C_2H_2 în concentraţiile normale ale gazelor de cracarea metanului cu un adaos de clor, formează HCl, ceva negru de fum şi o mică cantitate de acetilenă, (circa 1,8%). Se consumă tot clorul, hidrogenul fiind în exces şi nu se formează produşi cloruraţi (vezi tabela 3, poz. 7 — 15).

2. Pentru a putea obţine date comparabile cu sinteza clorurii de vinil din acetilena concentrată, aşa cum se fabrică în R.P.R., lucrările pentru sinteza din gaze de arc s-au realizat într-un reactor tubular cu caracteristici identice, şi anume:

Diametrul interior al ţevii	$\varnothing_{int.}$	40 mm
Lungimea ţevii	H	3 000 mm
Secţiunea interioară a ţevii	S	0,00115 m^2
Volumul spaţiului de cataliză	V	0,0038 m^3

Reactorul (fig. 2) utilizat era monotubular, prevăzut cu o manta concentrică tubulară în tot lungul său, plină 4/5 cu apă, iar la partea superioară, cu o a doua manta, pentru condensarea vaporilor de apă din prima manta. Încălzirea reglată automat este asigurată de o rezistenţă de 2 kW legată prin intermediul unui releu cu un termometru de contact, plasat în mantaua de încălzire.

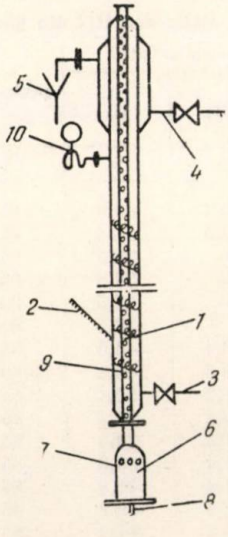


Fig. 2 Reactor monotubular:
1 — catalizator în interiorul tubului; *2* — teacă de termometru; *3* — ştuţ pentru încărcarea apei în manta; 4 — ştuţ pentru încărcarea apei în condensator; *5* — pîlnie pentru evacuarea apei din condensator; *6* — separator de picături; *7* — ştuţ de probă; *8* — ştuţ de evacuare; 9 — rezistenţă electrică; *10* — manometru metalic.

Prin utilizarea apei la fierbere ca mediu de transfer de căldură la o presiune dată, se asigură o termostatare a sistemului la temperatura

aleasă. Nu am urmărit temperatura în patul de cataliză, întrucît prin plasarea tecilor de termoelemente în masa de catalizator, s-ar fi introdus surse importante de erori în ceea ce privește determinarea acestor temperaturi, și anume:

— Modificarea secțiunii libere a tubului de cataliză (teaca termoelementului micșorează secțiunea liberă cu circa 10%).

— Eliminarea, datorită tecii termoelementului, a unei cantități de catalizator din miezul tubului, adică tocmai din secțiunea în care se produce supraîncălzirea maximă.

— Prin introducerea țevii termoelementului se produce și o răcire interioară a patului de cataliză.

Catalizatorul cu care s-a lucrat a fost și el identic cu cel utilizat la fabricarea clorurii de vinil, procedeul clasic adică $HgCl_2$ depusă pe cărbune activ.

În această fază, am limitat studiul de la intrarea amestecului de gaze $C_2H_2 + HCl +$ inert ($CH_4 + H_2$) în reactor, pînă la ieșire. În consecință, ne-am făcut un amestec artificial de gaze, cu acetilenă din carbid, HCl gazos și metan purificat în prealabil de odorizanți (mercaptani) în proporția acetilenă 10 — 13% și HCl în exces molar de 10% față de acetilenă. Amestecarea gazelor se făcea într-un turn de amestec, înainte de intrarea în reactor.

Temperaturile la care s-a lucrat au fost minimum 120°C și maximum 170°C în mantaua reactorului, fiind dictate de următoarele considerente.

— Temperatura minimă 120°C este temperatura de regim a mediului de răcire în procesul de sinteză cu acetilenă concentrată, în condiții similare în ceea ce privește parametrii sintezei.

— Temperatura maximă 170°C este temperatura maximă din patul catalitic determinată informativ la funcționarea în condiții similare de regim a sintezei cu acetilenă concentrată.

Avîndu-se în vedere rezultatele obținute, pe instalația care lucrează cu acetilenă concentrată, din care reiese că supraîncălzirea maximă din catalizator este de circa 40°C și rezultatele cercetărilor din stația pilot de sinteză cu acetilenă diluată, citată în literatură, în care gradientul maxim de temperatură din reactor a fost 2 ... 3°C, rezultă că la 170°C în manta, chiar în cazul cel mai defavorabil, temperatura din patul de cataliză în cazul nostru, nu poate depăși limita superioară (220°C). Deși condițiile de transfer caloric sînt mai defavorabile în cazul nostru față de instalația pilot citată (diametrul tubului 40 mm față de 20 mm și raportul vitezelor lineare în același regim 0,6) este însă probabil ca și în cazul nostru supraîncălzirile să fie de același ordin de mărime.

Timpii la care s-a lucrat corespund, considerîndu-se debitele de reactanți (fără inert) cu cele uzuale din procedeul cu acetilenă concentrată. Astfel, raportîndu-se volumul reactorului la debitele corespunzătoare celor trei viteze spațiale experimentale, adică 245, 210 și 157 h^{-1}, se obțin timpurile de contact fictive respective, adică 65, 75 și 100 secunde.

Rezultatele încercărilor noastre pînă în prezent pot fi urmărite în tabelele și diagramele anexate, care ilustrează în special:

Variația conversiei cu temperatura, viteza spațială și înălțimea stratului de catalizator.

Influența conversiei, temperaturii și vitezei spațiale asupra producției specifice.

Conversia a fost calculată după formula:

$$C = 100 - \frac{A}{B} \times 100$$

Tabela 3

Obținerea HCl din gaze conținînd acetilenă

Poziția	Concentrația amestecului de gaze inițial				Debit gaze	Debit clor	Conc. finală în C_2H_2 (1)	Concentrația teoretică C_2H_2	Creșterea conc. C_2H_2	Creșterea conc. C_2H_2
	C_2H_2	N_2	CH_4	H_2						
	%	%	%	%	l/h	l/h	% vol.	% vol.		%
1	—	—	50,4	49,6	85	5,3	1,2	0	1,2	—
2	—	—	48,6	51,4	85	8,5	1,6	0	1,6	—
3	10,3	50,2	—	39,5	85	5,1	8,9	10,65	1,75	—
4	10,6	48,6	—	38,8	85	9,8	9,5	12,0	2,5	
5	11,1	51,4	—	37,5	85	5,3	9,6	11,85	2,25	
6	9,8	52,2	—	38,0	85	3,9	9,2	10,3	1,1	
7	9,1		50,4	40,5	85	4,0	9,72	9,55	0,17	1,80
8	10,2		49,6	40,2	85	5,3	11,08	10,90	0,18	1,65
9	9,4		51,2	39,4	85	5,8	10,36	10,00	0,36	3,60
10	9,7		50,8	39,5	85	8,0	10,83	10,70	0,13	1,22
11	9,3		51,4	39,3	85	4,4	9,85	9,80	0,05	0,51
12	10,6		51,4	38,0	85	5,6	11,52	11,35	0,17	1,50
13	9,8		49,4	40,8	85	5,2	10,74	10,44	0,30	2,87
14	10,2		50,5	39,3	85	8,2	11,46	11,28	0,18	1,60
15	9,5		50,2	40,3	85	5,5	10,32	10,18	0,14	1,37

*) Concentrația a fost determinată după spălarea HCl din gaze.
Media creșterii concentrației (poz. 7—15) = 1,8 %

în care :

C este conversia — acetilenă/clorură de vinil în %.
A — concentrația acetilenei în gazele de reacție, în % volume.
B — concentrația totală $C_2H_2 + C_2H_3Cl$ în gazele de reacție, în % volume.

Astfel, în tabela 3 sînt date rezultatele unei serii de experiențe, în care s-a variat : debitul

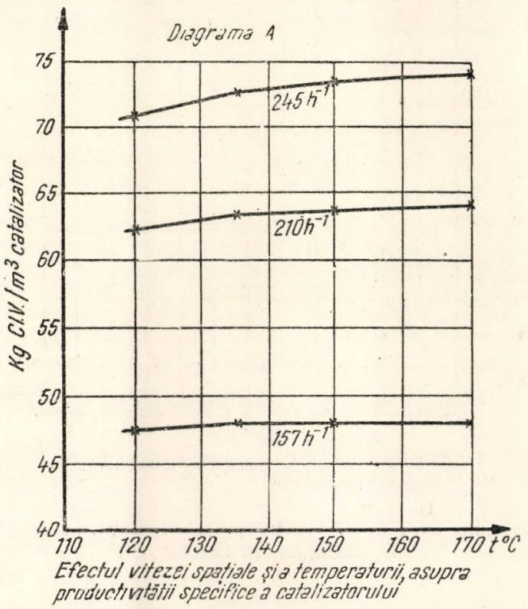


Diagrama A. Efectul vitezei spațiale și a temperaturii asupra productivității specifice a catalizatorului.

de gaze, temperatura și înălțimea stratului de cataliză, păstrîndu-se aproximativ constant raportul între reactanți și concentrația acetilenei. De asemenea, nu s-a variat diametrul tubului de cataliză.

În diagramele *A* și *B* sînt corelate conversia și productivitatea specifică cu viteza spațială

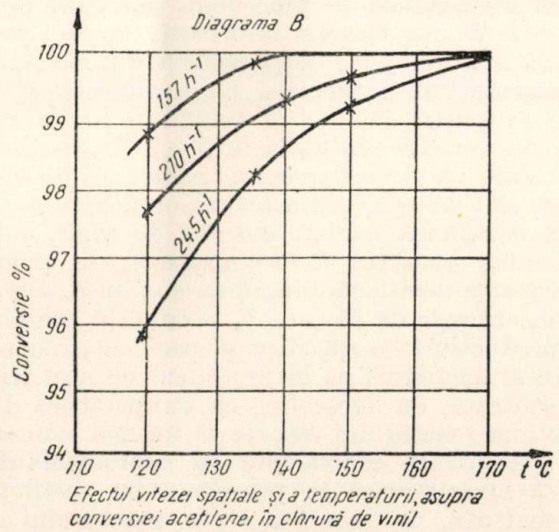


Diagrama B. Efectul vitezei spațiale și temperaturii asupra conversiei acetilenei în clorură de vinil.

și temperatura. După cum era de așteptat, conversia și productivitatea specifică cresc cu temperatura pe un interval. Conversia scade cu creșterea vitezei spațiale, în schimb crește productivitatea specifică a catalizatorului.

Diagramele *C* și *D* dau o indicație asupra variației conversiei cu înălțimea patului de cataliză, pentru diverse temperaturi și viteze spațiale. Atît tabela 3 cît și diagramele *C* și *D* pot

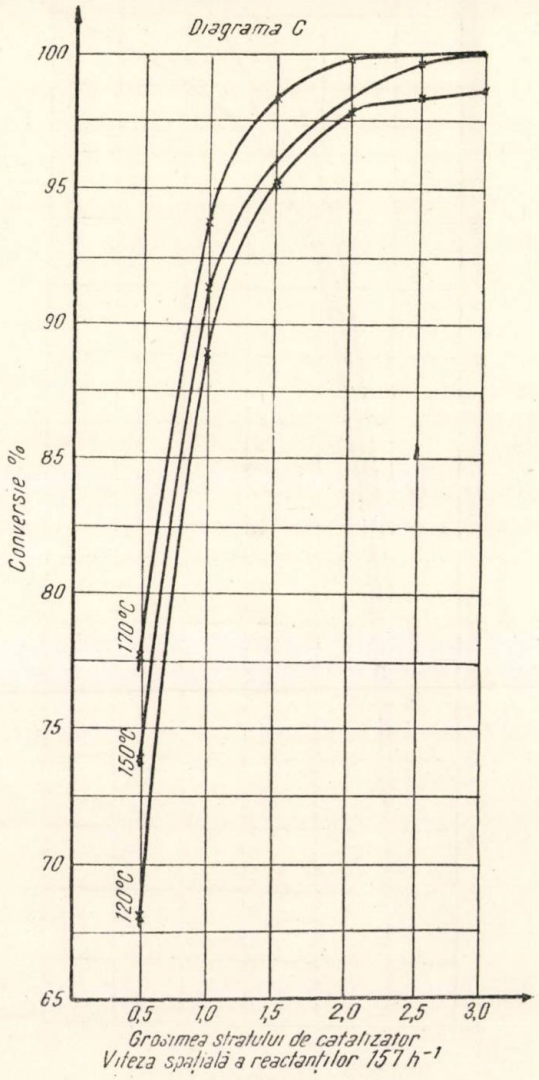


Diagrama C. Grosimea stratului de catalizator. Viteza spațială a reactanților 157 h^{-1}.

constitui punctul de plecare pentru calculul constantei vitezei de reacție.

Diagrama *E* dă o indicație asupra pierderilor de presiune în reactor.

Folosindu-se la sinteza clorurii de vinil gaze cu un conținut de 10 — 12 % acetilenă și lucrîndu-se cu viteze spațiale la care debitele de reactanți corespund cu regimul optim stabilit pentru procesul de sinteză cu acetilenă concentrată (96 — 98%) (timp de contact fictiv 65 secunde, gaze în condiții standard în tub gol), se obțin rezultate echivalente, conversie totală

şi productivitate egală la temperatura de 170°C în mantaua reactorului. Faţă de studiul citat, rezultatele sînt mai bune în ceea ce priveşte conversia.

Corelînd aceste rezultate cu regimul de funcţionare al instalaţiei de fabricat clorură de vinil

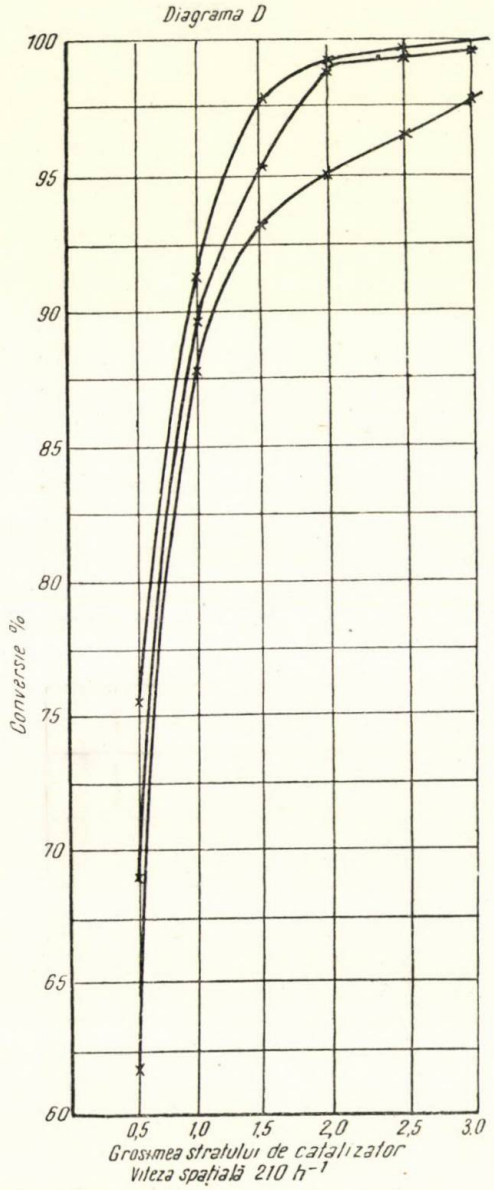


Diagrama D. Viteza spaţială 210 h^{-1}.

din acetilenă concentrată, se observă că temperatura de 170°C corespunde practic cu temperatura maximă din patul de cataliză înregistrată în acest procedeu în regimul de lucru respectiv.

Corespondenţa dintre temperatura din manta la procesul cu gaze diluate şi temperatura din patul de cataliză, în procedeul cu acetilenă concentrată, în condiţii echivalente în ceea ce priveşte debitele de reactanţi şi gradul de transformare al acetilenei, precum şi faptul că în procesul cu gaze diluate nu au loc practic supraîncălziri în masa de catalizator, indică că se poate considera că diluarea gazelor de reacţie nu influenţează din punct de vedere practic temperatura optimă a reacţiei.

Această constatare este confirmată şi de faptul că la viteza spaţială corespunzătoare cu

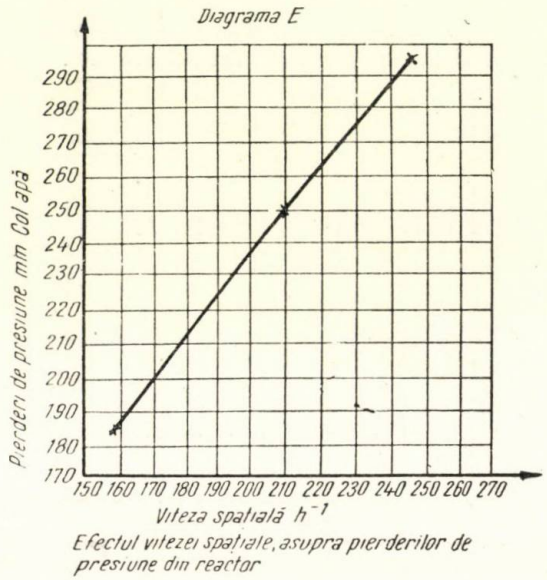


Diagrama E. Efectul vitezei spaţiale asupra pierderilor de presiune din reactor.

regimul cu timp de contact 100 secunde, în procesul cu gaze concentrate (viteza spaţială cu gaze diluate 157 h^{-1}) conversia totală a acetilenei se realizează la 150°C (în mantaua reactorului), ceea ce corespunde în bune condiţii cu temperatura zonei de reacţie în procesul cu gaze concentrate în condiţii echivalente de regim.

În ceea ce priveşte valorile temperaturilor pe care le-am folosit în consideraţiile de mai sus, trebuie să se ţină seama că temperaturile din patul de cataliză în procedeul cu gaze concentrate au un caracter informativ (eroare probabilă în minus), iar temperaturile din mantaua reactorului nu reprezintă limita inferioară la care se obţin conversiile totale în regimurile indicate (eroare probabilă în plus). Aceste date probabile ale valorilor considerate faţă de cele reale, sînt în sprijinul concluziilor noastre.

În concluzie, sinteza clorurii de vinil, prin procedeul catalitic în fază gazoasă, se poate executa cu acetilenă diluată cu gaz inert, avînd o concentraţie de 10 — 12% în condiţii similare de productivitate specifică şi grad de transformare al acetilenei ca în procedeul cu acetilenă concentrată, cu deosebirea că temperatura din mantaua reactorului trebuie să fie mai ridicată cu o cantitate echivalentă cu supraîncălzirea ce se înregistrează în procedeul cu acetilena concentrată, la caracteristicile reactorului şi regimului de lucru respectiv. Este evident că utilizarea unor gaze cu un conţinut mai bogat

Tabela 4

Variația conversiei cu înălțimea patului de cataliză

Nr. grup. determ.	Orizont.	Timp de contact	Viteza spațială	Temperatura	Conversia	Compoziția gazelor intrare vol.				Compoziția gazelor ieșire vol.				Compoziția medie gaze vol.			
						C_2H_2	HCl	C_2H_3Cl	inert	C_2H_2	HCl	C_2H_3Cl	inert	C_2H_2	HCl	C_2H_3Cl	inert
	m	*s*	h^{-1}	°C	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0,5	100	157	120	67,7	8,51	9,36	—	82,13	2,92	3,82	6,12	87,14	5,715	6,59	3,06	84,535
2	0,5	100	157	150	73,8	9,98	10,96	—	79,06	2,795	3,87	7,92	85,415	6,388	7,415	3,96	82,237
3	0,5	100	157	170	77,6	10,45	11,48	—	78,07	2,675	3,81	8,69	84,825	6,562	7,65	4,35	81,447
4	0,5	75	210	120	61,7	10,45	11,48	—	78,07	4,26	5,38	6,91	83,45	7,36	8,43	3,45	80,76
5	0,5	75	210	150	68,9	9,16	10,10	—	80,74	2,91	3,89	6,89	86,31	6,035	6,995	3,445	83,525
6	0,5	75	210	170	75,6	12,65	13,90	—	73,45	3,43	4,83	10,51	81,23	8,04	9,365	5,255	77,34
7	1,0	100	157	120	89,1	2,99	3,90	6,23	86,9	1,02	1,96	8,39	88,63	2,005	2,93	7,31	87,765
8	1,0	100	157	150	91,2	2,66	3,66	6,45	86,2	0,912	1,94	9,39	87,758	1,786	2,8	8,42	86,979
9	1,0	100	157	170	93,5	2,42	3,52	8,36	85,7	0,707	1,81	10,30	87,183	1,564	2,665	9,33	86,442
10	1,0	75	210	120	87,7	3,94	4,95	6,35	87,4	1,287	2,34	9,25	87,123	2,613	3,65	7,80	85,91
11	1,0	75	210	150	89,8	3,04	4,04	6,75	86,3	1,03	2,03	8,97	87,97	2,03	3,04	7,86	87,14
12	1,0	75	210	170	91,3	2,40	3,49	7,65	86,4	0,829	1,925	9,40	87,783	1,646	2,708	8,525	87,09
13	1,5	100	157	120	95,2	1,11	2,17	9,15	87,6	0,493	1,52	9,25	88,737	0,8	1,845	9,20	87,17
14	1,5	100	157	150	95,8	0,98	2,53	10,08	86,5	0,46	1,57	10,60	87,37	0,72	2,05	10,34	86,94
15	1,5	100	157	170	98,5	0,68	1,70	9,65	88,0	0,15	1,19	10,20	88,46	0,415	1,445	9,925	88,23
16	1,5	75	210	120	93,3	1,265	2,30	8,98	87,5	0,697	1,72	9,53	88,053	0,981	2,01	9,255	87,78
17	1,5	75	210	150	95,5	1,072	2,15	9,43	87,5	0,48	1,53	9,93	88,06	0,776	1,84	9,68	87,78
18	1,5	75	210	170	98,0	0,887	1,95	9,42	87,8	0,207	1,243	10,16	88,39	0,547	1,596	9,79	88,1
19	2,0	100	157	120	98,0	0,557	1,71	10,45	87,283	0,218	1,30	10,75	87,732	0,387	1,50	10,50	87,613
20	2,0	100	157	150	99,5	0,415	1,42	7,18	90,985	0,049	1,02	9,60	89,331	0,232	1,22	8,39	90,158
21	2,0	100	157	170	100,0	0,145	1,18	10,15	88,525	0,0	1,11	11,10	87,790	0,072	1,15	10,62	88,158
22	2,0	75	210	120	95,1	0,697	1,72	9,53	88,053	0,438	1,31	8,41	89,842	0,567	1,52	9,12	88,783
23	2,0	75	210	150	99,1	0,432	1,37	8,93	89,268	0,088	1,12	9,28	89,520	0,260	1,25	9,10	89,390
24	2,0	75	210	170	99,1	0,183	1,09	8,98	89,747	0,080	1,08	9,98	88,960	0,131	1,08	9,48	88,309
25	2,5	100	210	120	98,2	0,189	1,14	9,40	89,271	0,175	1,12	9,58	89,125	1,820	1,13	9,49	87,560
26	2,5	100	210	150	99,8	0,052	1,06	9,95	88,938	0,195	1,11	11,07	87,625	0,123	1,09	10,51	88,277
27	2,5	100	210	170	100,0	0,0	0,87	8,75	90,380	0,0	0,95	9,50	89,550	0 0	0,91	9,15	89,940
28	2,5	75	210	120	96,4	0,433	1,29	8,32	89,957	0,330	1,29	9,25	89,130	0,381	1,29	8,78	89,549
29	2,5	75	210	150	99,3	0,083	1,15	9,45	89,317	0,040	1,10	10,54	88,320	0,062	1,12	9,99	88,868
30	2,5	75	210	170	99,5	0,077	1,05	9,73	89,143	0,050	1,09	10,63	88,230	0,061	1,07	10,18	88,679
31	3,0	100	157	120	98,6	0,296	1,46	11,50	86,844	0,168	1,36	11,78	86,692	0,232	1,410	11,64	86,728
32	3,0	100	157	150	100,0	0,160	1,38	12,00	86,460	0	1,29	12,90	85,81	0,080	1,340	12,45	86,130
33	3,0	100	157	170	100,0	0,055	1,23	11,60	87,415	0	1,185	11,85	86,965	0,027	1,215	11,725	87,033
34	3,0	75	210	120	97,7	0,48	1,775	12,65	85,095	0,287	1,545	12,31	85,858	0,384	1,66	12,48	85,476
35	3,0	75	210	150	99,6	0,202	1,41	11,55	86,838	0,05	1,29	12,36	86,30	0,126	1,350	11,97	86,554
36	3,0	75	210	170	100,0	0,061	1,13	10,64	88,169	0	1,165	11,65	87,155	0,030	1,147	11,04	87,783

în acetilenă (15 — 16%) ameliorează toți parametrii studiați.

Spre deosebire de studiul de literatură citat, am realizat la 170°C o productivitate specifică egală cu cea obținută în procedeul cu acetilenă concentrată la o conversie cantitativă dacă acolo se lucrează cu timp de contact fictiv 65 secunde, care reprezintă timpul de contact minim pentru ca conversia să fie 100 %. Acest caz se situează în domeniul unei viteze spațiale de 245 h^{-1}.

Noi considerăm că este mai avantajos să se lucreze în aceste condiții (productivitatea specifică 72 — 75 g clorură de vinil/l catalizator), întrucît lipsa acetilenei din gazele de reacție simplifică procedeul, nemai fiind necesară separarea și reciclarea ei.

3. Procedeul nu va putea fi apt pentru industrializare pînă cînd nu se va definitiva metoda de separare a clorurii de vinil din gazele de reacție.

Separarea clorurii de vinil din gazele avînd aproximativ 13 — 18% clorură de vinil (funcție de concentrația inițială a acetilenei), se poate realiza fie prin absorbție cu solvenți selectivi, fie prin adsorbție cu cărbune activ.

Rezultatele noastre de pînă acum nu ne permit să tragem concluzii definitive și ele vor constitui o lucrare separată pentru cititorii interesați.

Pentru o cît de sumară informare, vom prezenta cîteva date pe care le avem la dispoziție.

Cei mai buni absorbanți citați în literatură sînt dicloretanul, tetracloretanul, xilenii, terpenii, tetraclorura de carbon și tetrahidrofuranul, care sînt buni solvenți și pentru acetilena reziduală.

Capacitățile de adsorbție la 1 at sînt (pentru cîțiva compuși) :

Compuși	Solubilitate la 20°C	g clorură vinil/100 g solvent la 30°C
Tetraclorura de carbon	12,5	8,0
Dicloretan	18,0	11,0
Tetrahidrofuran	39,0	23,5

Pentru adsorbția pe cărbune activ dispunem de următoarele date :

La o concentrație a clorurii de vinil în gazele inițiale de 13 % pentru un debit de gaze de 7,5 l/h kg cărbune se obține un timp de saturare de 4 ore ceea ce corespunde la 0,15 kg CV/cărbune activ.

Desorbția fiind făcută prin încălzirea coloanei la 120°C s-a obținut o concentrație a clorurii de vinil în desorbat de 85—87 %.

Rezultatele de adsorbție pe cărbune activ ne îndreptățesc să credem că nu este necesar în mod expres să se aplice hipersorbția, ci este suficient să se separe clorura de vinil la concentrația și puritatea necesară polimerizării pe 2 coloane de adsorbție în serie.

Rezolvarea problemei utilizării gazelor conținînd acetilenă, descrisă în acest articol deschide după părerea noastră o largă perspectivă de valorificare chiar la fabricarea altor produse, ca aldehidă acetică, nitrilul acrilic și alți derivați ai acetilenei.

Bibliografie

[1] * * * : Procedeul Wulff pentru sinteza acetilenei. Ind. and Eng. Chemistry, 45, 1953, decembrie.
[2] * * * : Cracarea electrică a metanului în R.P.R. ICECHIM, nepublicat
[3] *Emmerson R, Lynn Jr.* și *Keneth A. Kobe* : Clorura de vinil din gazele diluate de acetilenă, Ind. and Eng. Chemistry, 49, 1954, aprilie.
[4] * * * : Purificarea acetilenei provenită de la cracarea electrică a metanului. ICECHIM, nepublicat.

COMPORTAREA CA PĂMINT DECOLORANT A UNOR REZIDUURI DE LA PRELUCRAREA SERPENTINELOR NICHELIFERE

Prof. A. IANU, conf. D. TOTOESCU și asist. ZINAIDA COȘOCARU

Importanța pămînturilor decolorante este bine cunoscută de multă vreme. La noi în țară, prin activarea bentonitei de la Tufari-Severin, se fabrică un produs de calitate foarte bună sub denumirea de sondafin.

Avînd în vedere cerințele mari și importanța acestui produs, o serie de cercetători s-au ocupat de obținerea pămînturilor decolorante din diferite alte roci de la noi din țară, stabilind activitatea lor decolorantă, atît în stare naturală, cît și după activări adecvate [1].

Alți cercetători s-au ocupat de obținerea pămînturilor decolorante din deșeurile rămase de la prelucrarea serpentinelor, după extragerea magneziului cu acid sulfuric, urmărind, fie obținerea sulfatului de magneziu [2], fie obținerea oxidului de magneziu pe cale electrolitică [3]. Din cercetările făcute s-a dedus că aceste reziduuri după activările, spălările și uscările corespunzătoare, formate fiiind în cea mai mare parte de silice hidratată, constituie un pămînt decolorant cu calități comparabile cu cele ale sondafinului.

Într-o notă anterioară [4] noi am instituit un proces tehnologic de extragere a oxidului de magneziu și a nichelului din serpentine indigene utilizînd în acest scop săruri de amoniu. În această notă am stabilit comportarea la extragere a două tipuri de serpentină, provenite din zăcăminte diferite, iar prin cercetări ulterioare, am extins studiul nostru încă asupra altor cinci tipuri de serpentină. În procedeul propus de noi, extragerea magneziului și a nichelului se face în mediu alcalin, cu un randament de extragere de circa 70% magneziu și peste 50% nichel.

Din cercetările făcute, a rezultat că randamentul de extragere este în funcție de natura zăcămîntului și de temperatura de calcinare. Materialul din fiecare tip de zăcămînt trebuie calcinat la o anumită temperatură, cuprinsă între 550 ... 650 °C pentru a obține randamentul maxim de extragere. Dintre serpentinele studiate s-a dovedit că cele din Banat sînt superioare față de celelalte tipuri de serpentine și dau un randament de extracție maxim.

În urma unor încercări preliminare, am constatat că reziduurile rămase de la extragerea magneziului și a nichelului din serpentine, cu soluții de săruri de amoniu, au însușiri decolorante remarcabile, chiar în cazul cînd mai conțin după extragere încă 30—50% din oxidul de magneziu inițial. În urma acestor constatări am întreprins o serie de studii sistematice asupra acestor reziduuri, rămase de la extragerea magneziului din serpentine, după diferite metode, comparînd acțiunea decolorantă a acestora cu cele ale sondafinului.

În cercetările noastre am folosit serpentina de la Liubotina—Banat, calcinată la 600°C care corespunde temperaturii optime de extragere a magneziului cu săruri de amoniu. Serpentina a fost în prealabil măcinată și trecută prin sita de 4900 ochiuri pe cm². Extragerea magneziului s-a făcut la fierbere cu soluție de sulfat de amoniu. Reziduul rămas de la extragere după spălare și uscare la temperaturi arătate mai jos a servit ca pămînt decolorant. Pentru îmbunătățirea acestui pămînt decolorant, reziduul a fost levigat și fracțiunile rezultate au fost supuse încercărilor de decolorare.

Astfel, din reziduul care a fost spălat și levigat cu apă, au rezultat două fracțiuni, și anume :

— o fracțiune ușoară levigată, constituind circa 50—75% din cantitatea totală a reziduului,

uscată la temperatura corespunzătoare, servind tot ca pămînt decolorant;

— o a doua fracțiune grea, bogată în oxizi de fier, constituind 25—50% din cantitatea totală a reziduului, este destinată pentru extragerea fierului, cu un conținut de 0,5—2% nichel, după procedeul în stare păstoasă arătat de noi în altă notă [4].

Ca amestec decolorant am utilizat o soluție de 5% păcură în benzină. Operația de decolorare s-a făcut timp de o oră pe baia de apă, în vase prevăzute cu refrigerente ascendente. Pentru a urmări mai îndeaproape însușirile decolorante s-au adăugat cantități crescînde de pămînt decolorant la soluția de benzină cu 5% păcură. Proporția dintre pămîntul decolorant și soluția de benzină cu păcură s-a exprimat procentual. După operația de fierbere și filtrare am determinat gradul de decolorare cu colorimetrul Dubosq, iar rezultatele sînt exprimate în procente față de intensitatea culorii soluției inițiale.

Pentru a obține valori reproductibile, am căutat ca toate încercările să fie efectuate în aceleași condiții de lucru. Probele s-au făcut paralel și comparativ cu pămîntul decolorant sondafin.

În tabela 1 dăm rezultatele primei serii de încercări care sînt reprezentate și grafic în fig. 1.

Tabela 1

Nr. probei	% pămînt decol. față de soi benzină 5% păcură	Decol. cu sondafin (*a*)	Decol. rezid. de la extr. alcalină (*b*) %	Decol. cu fract. levigată din rezid. extragerea alcalină (*c*) %	Decol. cu rezid. de la extragerea acidă (*d*) %	Decol. cu serp. nat. necalcin. (*e*) %	Decol. cu serp. calcinată neextrasă mag. (*f*) %
1	5	97,8	75,2	94,3	89,2	—	—
2	7,5	99,1	93,8	97,6	93,8	—	—
3	10	99,4	98,5	99,1	95,2	18,0	28,1
4	15	99,7	98,9	99,2	95,8	—	—
5	20	99,8	99,0	—	96,3	—	—

Din tabela 1 rezultă că pămîntul decolorant s-a adăugat în proporție de 5—20% față de cantitatea de benzină cu păcură.

Ca pămînt decolorant s-a utilizat:

a) Sondafin.

b) Reziduul rămas din serpentine, în urma extragerii oxidului de magneziu cu sulfat de amoniu, denumit reziduul de la extragerea alcalină.

c) Fracțiunea ușoară de la levigarea reziduului, rămas de la extragerea alcalină (de la punctul *b*) constituind 71% din cantitatea totală a reziduului.

d) Reziduul activat cu acid sulfuric, rămas de la extragerea magneziului cu acid sulfuric, preparat conform rețetei din nota citată[2] și denumit reziduul de la extragerea acidă.

Menționăm că serpentinele utilizate pentru încercări au fost calcinate în prealabil la 600°C (pentru probele *b*, *c*, *d*).

Pentru a pune în evidență că extragerea magneziului din serpentine are o influență mare, s-a încercat o decolorare cu serpentină naturală și necalcinată (*e*) și serpentină calcinată din care nu s-a extras oxidul de magneziu (*f*).

În ultimele încercări s-au folosit serpentine în proporție de 10% față de soluția de benzină cu păcură. S-a constatat că decolorarea este foarte mică și anume în proporție de 20—35% față de gradul de decolorare a celorlalte pămînturi, la care decolorarea a fost peste 90% luate tot în proporție de 10% față de soluția de benzină cu păcură. Din aceste probe reiese că puterea decolorantă a serpentinei din care nu s-a extras oxidul de magneziu este comparabilă cu cea a diferitelor tipuri de argile și marne neactivate [1].

Din rezultatele obținute în tabela 1 se observă că:

— Pămîntul decolorant sondafin dă rezultate optime de decolorare adăugat la soluția de decolorant, atît în proporții mici, cît și în cele mari.

— Reziduul de la extragerea alcalină (*b*) în proporții de 5% este sensibil inferior față de celelalte trei pămînturi încercate. Adăugat în proporție de 10%, devine egal cu reziduul de la extragerea acidă, iar în proporție de 15 și 20% se apropie de sondafin și este superior reziduului de la extragerea acidă.

Prin urmare, punctul său critic de adsorbție este apropiat de cel al sondafinului și mai mare decît al reziduului de la extragerea acidă. Prin punctul critic de adsorbție se înțelege limita peste care noi adaosuri de pămînt decolorant au numai un efect neglijabil asupra gradului de decolorare. Punctul critic al adsorbției reprezintă de fapt una din proprietățile esențiale pentru caracterizarea pămînturilor decolorante.

— Fracțiunea levigată din reziduul de la extragerea alcalină este net superioară, atît față de reziduul nelevigat, din care s-a separat, cît și mai ales față de reziduul de la extragerea acidă. Această fracțiune are însușiri decolorante foarte apropiate de ale sondafinului. Făcînd o comparație între rezultatele obținute din fracțiunea levigată și

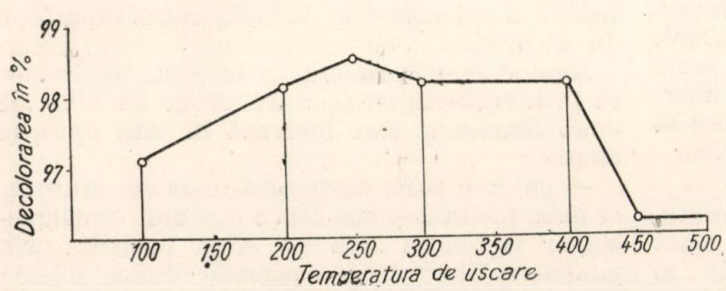


Fig. 1 Puterea decolorantă a sondafinului și a unor reziduuri rămase de la extragerea oxidului de magneziu

cele ale reziduului de la extragerea alcalină din care a rezultat aceasta, se deduce că fracțiunea grea de la levigare care conține majoritatea oxizilor de fier și serpentină neatacată, posedă însușiri adsorbante mult mai reduse.

— Reziduul activat de la extragerea acidă este net inferior atît față de sondafin, cît și față de fracțiunea levigată din reziduul de la extragerea alcalină. Subliniem în mod deosebit că diferența dintre punctul critic al sondafinului și cel al reziduului de la extragerea acidă este de circa 3,5%; diferența dintre punctul critic al sondafinului și cel al fracțiunii levigate de la extragerea alcalină este numai de circa 0,3%; și chiar diferența sondafinului față de reziduul nelevigat de la extragerea alcalină este tot numai de circa 0,8%.

Făcînd abstracție de rezultatele obținute la decolorarea cu serpentină naturală și cele calcinate din care nu s-a extras oxidul de magneziu și care s-au experimentat numai pentru orientare, se constată că din cele patru feluri de pămînturi decolorante studiate, cel mai inferior este reziduul de la extragerea acidă (*d*). Urmează apoi reziduul nelevigat de la extragerea alcalină (*b*), iar sondafinul (*a*) și fracțiunea levigată de la extragerea alcalină (*c*), dau rezultatele cele mai bune, cu diferențe neglijabile între ele.

Se observă că reziduurile de la extragerea alcalină au dat rezultate net mai bune față de reziduurile de la extragerea acidă. Faptul este surprinzător deoarece ele avînd un conținut mai mare de oxid de magneziu, din cauza extracției mai slabe, ar trebui să aibă însușiri adsorbante mai mici. De aceea, am procedat la activarea acestei fracțiuni levigate de la extragerea alcalină cu diferite cantități de acid clorhidric și sulfuric de 10%.

Operația de activare s-a efectuat analog cu cea aplicată reziduului de la extragerea acidă [2], după cum vom arăta mai jos.

Fracțiunea levigată și uscată a reziduului s-a amestecat cu o cantitate corespunzătoare de acid și s-a încălzit timp de 2 ore pe baia de apă, după care timp s-a mai adăugat un volum de apă egal cu cel de acid și s-a continuat încălzirea încă o oră. Produsul rezultat a fost filtrat și spălat cu apă pînă la îndepărtarea ionului clor și respectiv sulfuric. S-a uscat apoi la temperatura de 250°C și s-a supus decolorării în proporție de 10% cu soluție de benzină cu 5% păcură.

Prin această activare se mai dizolvă o parte din magneziul rămas neextras și se pun în libertate noi cantități de silice, fapt care ar trebui să mărească capacitatea decolorantă a acestor reziduuri.

În tabela 2 sînt arătate rezultatele obținute.

Din rezultatele arătate în tabela 2, cu toate variațiile datorite erorilor experimentale se constată că prin tratarea cu acid, se produce o descreștere netă a puterii decolorante. Acidul

Tabela 2

Nr. probei	Activitatea cu HCl de 10%		Activare cu H_2SO_4 de 10%	
	Sol. HCl 10% la 100 g reziduu g	Decolorare în %	Sol. H_2SO_4 10% la 100 g reziduu g	Decolorare în %
1	100	96,0	100	91,6
2	150	96,4	150	94,4
3	200	95,8	200	91,0
4	250	96,5	250	92,0
5	300	96,8	300	93,4
6	350	95,2	350	95,3
7	—	—	400	94,4

sulfuric produce o descreștere mai pronunțată decît acidul clorhidric. Astfel, la fracțiunea levigată supusă activării cu acidul sulfuric, puterea decolorantă scade de la 99,1 % pînă la

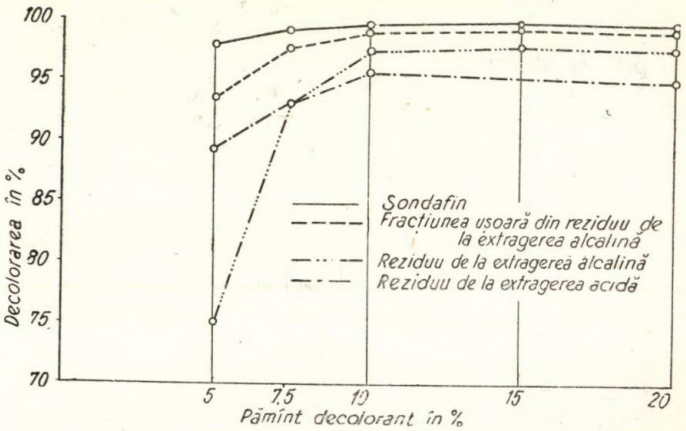


Fig. 2 Puterea decolorantă a fracțiunii levigate din reziduul de la extragerea alcalină în funcție de temperatura de uscare

circa 93%, iar în cazul activării cu acidul clorhidric, scade de la 99,1% la circa 96,0%.

Valorile obținute după activarea acidă a fracțiunii levigate de la extragerea alcalină, sînt apropiate cu cele obținute de reziduurile rămase de la extragerea acidă, unde, de asemenea, se presupune că ar trebui să avem o cantitate de silice proporțional mai mare. Puterea decolorantă mai mică a reziduurilor de la extragerea acidă față de cea de la extragerea alcalină, precum și deprecierea capacității decolorante a rezidurilor de la extragerea alcalină prin tratare cu acizi, o atribuim deformării gelului de silice sub influența acizilor. Cu alte cuvinte, prin acțiunea acizilor asupra gelului are loc o contracție a sa, care duce la micșorarea suprafeței de adsorbție.

Analizînd mecanismul reacțiilor, se deduce că prin tratarea cu acizi ar trebui să aibă loc două fenomene care lucrează în sens opus, și anume:

— pe de o parte dizolvarea unor noi cantități de oxizi metalici și mai ales a oxidului de magneziu ar trebui să aibă un efect pozitiv, prin punerea în libertate a noi cantități de acid silicic;

— pe de altă parte, deformarea gelului de acid silicic sub influența acidului, ar duce la un

efect negativ mult mai pronunțat, așa că efectul final se manifestă prin deprecierea decolorantă a gelului. Trebuie menționat că și alți cercetători au observat că reziduurile rămase în urma tratării serpentinelor cu acizi de diferite concentrații, duc la rezultate diferite în ceea ce privește capacitatea lor decolorantă [3].

În legătură cu capacitatea decolorantă trebuie menționat faptul că o serie de factori mai puțin importanți, exercită totuși o anumită influență : astfel viteza mare de uscare sau păstrarea gelului timp îndelungat de mai multe zile, în apă, duc la o micșorare a capacității decolorante. De aceea este recomandabil ca reziduurile obținute de la extragerea alcalină sau după levigare să fie uscate în timpul cel mai util, pentru ca să nu sufere îmbătrîniri dăunătoare.

În ultima parte a studiului nostru am cercetat influența temperaturii de uscare asupra puterii decolorante a fracțiunii ușoare, levigate din reziduul rămas de la extragerea alcalină a magneziului. Fracțiunile respective s-au uscat timp de 2 ore la temperatura indicată.

Rezultatele obținute sînt arătate în tabela 3 și sînt reprezentate grafic în fig. 2.

Tabela 3

Temperatura de uscare °C	100	200	250	300	350	400	450	500
Decolorarea, în %	97,1	98,1	98,0	98,0	98,0	98,0	96,2	96,2

Din rezultatele arătate în tabela 3 și graficul 2, rezultă că produsele optime se obțin la o temperatură de uscare de 250°C. În general, uscarea între 200 ... 400°C nu aduce vreo modificare sensibilă asupra puterii de decolorare a reziduurilor. Încălzind peste 400°C se produc modificări mai însemnate în gelul de silice, care duc la micșorarea puterii decolorante.

Concluzii

Reziduurile care rezultă de la extragerea cu soluții de săruri de amoniu, a oxidului de magneziu și a nichelului, din serpentine calcinate la temperaturi corespunzătoare, după spălare și uscare fără nici un alt tratament suplimentar, pot servi ca pămînturi decolorante de calitate bună. Prin levigarea acestor reziduuri se obțin două fracțiuni :

— o fracțiune grea în proporție de 25-50% din cantitatea reziduului total care poate servi pentru extragerea fierului cu conținut de nichel ;

— o fracțiune ușoară în proporție de 50-75% din cantitatea reziduului total, constituind un pămînt decolorant, cu calități excepționale, ce se pot suprapune aproape exact cu cele ale sondafinului.

Obținerea pe cale industrială a acestui tip de pămînt decolorant ar avea avantajul că după extragerea magneziului și a nichelului cu soluții de săruri de amoniu, din serpentine, reziduul obținut se filtrează ușor și în afară de operația de levigare nu necesită nici un fel de tratament.

Prin tratarea cu acizi, în loc să aibă loc o îmbunătățire a calității acestor reziduuri, are loc o depreciere a puterii decolorante. În urma acestui tratament ele au o putere decolorantă aproape egală cu a reziduurilor rămase de la tratarea serpentinelor cu acid sulfuric și activate, care este inferioară atît față de sondafin, cît și față de reziduurile rămase din serpentine prin extragerea magneziului cu soluții de săruri de amoniu.

Puterea decolorantă mai mică a reziduurilor tratate cu acid, față de cele rămase de la extragerea magneziului cu soluții de săruri de amoniu se explică prin acțiunea deshidratantă a acizilor și de deformare a gelului, fenomene care duc la micșorarea suprafeței de adsorbție.

S-a determinat influența temperaturii de uscare asupra reziduurilor rămase de la extragerea magneziului, din serpentine și s-a stabilit că temperatura optimă de uscare este de 250°C. În general, însă uscarea făcută între 200... 400°C duce la același rezultat.

În concluzie, prin extragerea magneziului din serpentine cu soluție de săruri de amoniu, se pot obține pămînturi decolorante de calități excepționale, care pot concura cu cele mai bune pămînturi decolorante cunoscute și sînt superioare celor obținute prin tratarea serpentinelor cu acizi.

Bibliografie

[1] *Ababi V., Silvian S.* și *Golgoțiu T.* : Contribuții la cunoașterea pămînturilor decolorante din R.P.R., Revista de Chimie ASIT, 1, 2/1952.

[2] *Siniansky V.* și *Gherghel L.* : O nouă sursă de pămînt decolorant din deșeuri de la prepararea sulfatului de magneziu din serpentine. Revista de Chimie ASIT nr. 8/1951.

[3] *Creangă O.* : Valorificarea serpentinelor indigene pe cale electrochimică. Revista de Chimie ASIT nr. 6/1955.

[4] *Ianu A.* și *Totoescu D.* : Valorificarea complexă a serpentinelor nichelifere. Studii și cercetări de chimie. Tom III, nr. 1 și 2/1955.

PRELUCRAREA DIATOMITELOR ROMINEȘTI ȘI POSIBILITĂȚILE LOR DE UTILIZARE

(DATE PRELIMINARE)

Ing. A. KALMAN, ing. F. ROPCEANU, chim. LAURA CREANGĂ, ing. N. ZORIO
Laureați ai Premiului de Stat
și *ing. GEORGETTA BUDICI*

Diatomita cunoscută sub numele de pămînt de diatomee, kieselguhr etc, este o formă de silice compusă din scheletele silicioase ale unor plante microscopice care trăiesc în apă, cunoscute sub numele de diatomee, din clasa Bacilarieae. Aceste diatomee au existat în timpuri geologice și există încă, atît în apele sărate cît și în cele dulci. Cînd planta moare, cade la fundul apei, substanța organică se descompune și rămîn scheletele silicioase rezistente.

În forma sa naturală, diatomita este amorfă și este formată în special din silice, conținînd în general între 60 — 90% SiO_2. Structura sa specială și inerția sa chimică fac să aibă un număr mare de utilizări în domenii variate.

Prima utilizare a diatomitelor a fost ca material de construcție, pe urmă, Alfred Nobel le-a utilizat ca absorbant pentru nitroglicerină în scopul obținerii dinamitei, dar această utilizare a devenit minoră. Importanța diatomitelor a crescut din moment ce s-a început utilizarea lor în diverse domenii de filtrare, ca adaos de filtrare. Prima utilizare pe scară mare în domeniul filtrării a fost în industria zahărului. În prezent, diatomitele, ca adaos de filtrare, au pătruns într-un număr foarte vast de domenii industriale, dînd rezultate foarte bune în ultimii ani în industria penicilinei, streptomicinei etc. După diverse date din literatură, în prezent utilizările produselor de diatomită se repartizează astfel :

Pentru diverse scopuri de filtrare	circa	70%
Pentru diverse umpluturi	circa	20%
Pentru produse izolatoare	circa	5%
Pentru diverse alte utilizări	circa	5%

În prezent sînt țări mari industriale care produc peste 300 000 t diatomită/an. O importanță mare prezintă calitatea diatomitei, foarte multe domenii de utilizare cerînd o diatomită liberă de adaosuri inactive, cu un conținut de silice de minimum 85% și cu un conținut de fier scăzut (sub 0,5%) fierul fiind impuritatea cea mai dăunătoare. Astfel, diatomita brută trebuie să fie prelucrată pentru a obține produse de calități superioare.

În R.P.R. se găsesc zăcăminte de diatomită și — în capitolul I al prezentei lucrări — se dau o serie de date despre diatomitele romînești, cum și metodele întrebuințate pentru obținerea unor produse superioare din aceste diatomite indigene.

I. Lucrări experimentale pentru prelucrarea și utilizarea diatomitelor indigene

S-a lucrat cu o serie de diatomite brute indigene de diferite proveniențe. Compoziția lor chimică a fost următoarea :

Componenți	I %	II %	III %
SiO_2	62,94	46,36	79,47
Fe_2O_3	6,98	4,08	2,29
Al_2O_3	12,79	10,66	8,65
CaO	2,69	9,88	1,47
MgO	urme	urme	urme
K_2O	0,42	—	—
P.C.	12,73	26,39	8,20

Pentru prelucrarea diatomitelor, în special pentru eliminarea componenților nedoriți și pregătirea lor în scopul obținerii unor produse superioare, s-au făcut o serie de lucrări care, parțial se redau schematic în cele ce urmează :

1. Reducerea conținutului de fier din unele sorturi de diatomite indigene prin calcinare cu adaos de clorură de sodiu. Temperatura de calcinare a variat între 600 și 1000°C.

2. Îndepărtarea unor impurități inactive din diatomite. Îndepărtarea acestor impurități inactive, ca roci sterile, nisipuri etc, se realizează printr-o prelucrare mecanică. S-au separat astfel din diferite sorturi de diatomite indigene, impurități inactive și dăunătoare în proporții variind între 5 și 30%.

3. Purificare pe cale chimică (cu acid sulfuric sau clorhidric). S-au obținut astfel calități superioare de diatomite, cu un conținut de fier sub 0,5 %.

4. Reducerea conținutului de fier al diatomitelor prin calcinare reducătoare, urmată de separare magnetică și în unele cazuri și de tratament chimic. Calcinarea reducătoare se realizează în cuptor rotativ într-o atmosferă reducătoare între 700 și 1000°C. Materialul ce iese din cuptor se macină, se separă magnetic și apoi se tratează cu acid sulfuric sau clorhidric. La anumite calități de diatomită brută se poate

renunța fie la separarea magnetică, fie la tratamentul chimic. S-a reușit astfel să se reducă conținutul de fier al diatomitei brute, de asemenea sub 0,5%.

Produsul	*a*	*b*
Culoarea	albă	albă
SiO_2	93,78%	89,75%
Fe_2O_3	0,41	0,32
Al_2O_3	2,31	5,36
CaO	1,46	1,26
MgO	urme	urme
P.C.	1,34	2,36

Prin aceste prelucrări, s-au obținut din diatomitele brute indigene diverse produse superioare cu următoarea compoziție chimică:

Pentru comparație, dăm analiza unor produse străine similare superioare de diatomită:

Produsul	American I	American II	Francez	German I	German II	Spaniol
Culoarea	albă	albă	albă	albă	albă	albă
SiO_2	94,62%	85,72%	94,52%	94,67%	93,52%	81,93%
Fe_2O_3	0,80	0,40	0,66	0,31	0,85	0,32
Al_2O_3	2,22	6,60	3,23	2,89	2,37	1,44
CaO	1,53	2,32	0,81	1,10	1,11	0,25
P.C.	0,21	0,32	0,53	0,12	1,24	1,27

Pentru utilizarea diatomitelor indigene în diverse domenii, s-au făcut o serie de lucrări care parțial se redau schematic în cele ce urmează.

1. *Utilizarea diatomitelor la filtrarea apelor.* Apele naturale și industriale conțin, de multe ori, impurități în suspensie care, din cauza fineței lor se depun greu și îndepărtarea lor prin filtrare necesită straturi filtrante groase, care presupun aparate voluminoase, spații mari și investiții inițiale mari. În mod obișnuit, suspensiile fine în cantități de circa 50 mg/l, se filtrează printr-un strat de nisip a cărui finețe și grosime este funcție de viteza de filtrare.

În locul acestor straturi s-a experimentat utilizarea diatomitelor. Apei de purificat i s-a adăugat o cantitate de diatomită capabilă în timpul filtrării să formeze un strat filtrant. Apa impurificată este perfect limpede. Vitezele de filtrare sînt în funcție — în special — de grosimea stratului filtrant și de presiune, mărimi ce trebuie stabilite experimental.

Utilizarea diatomitelor la filtrarea apelor se aplică între altele la:

a) Filtrarea apelor potabile tulburi, pentru limpezirea lor completă.

b) Filtrarea apelor de alimentare a cazanelor după dedurizare cu precipitanți.

c) Filtrarea apelor din rîuri întrebuințate pentru răcirea sau alimentarea cazanelor.

d) Filtrarea apelor pentru utilizări sociale și gospodărești.

2. *Utilizarea diatomitelor ca strat filtrant ajutător la filtrare și la decolorare în diverse scopuri.* Între altele s-a experimentat filtrarea prin strat filtrant de diatomită, a unor uleiuri de transformator impurificate. S-a constatat, atît o clarificare perfectă, cît și o decolorare a uleiului.

3. *Utilizarea diatomitelor ca materie primă în industria chimică pentru obținerea de diverse produse.* În acest domeniu au fost luate în con-

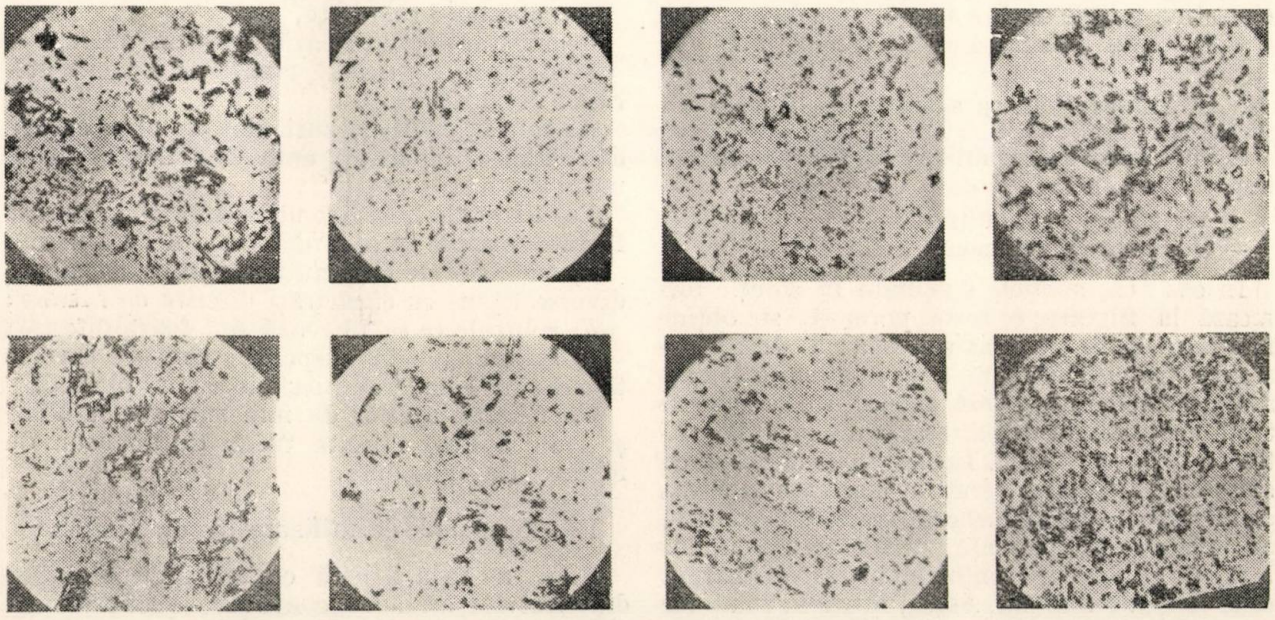


Fig. 1. Microfotografii de produse indigene de diatomite

siderare următoarele produse : silicați alcalini, tetraclorură de siliciu, silicați alcalino-pămîntoși.

Pe lîngă lucrările experimentale de mai sus, referitoare la prelucrarea și utilizarea diatomitelor indigene, s-au executat și o serie de microfotografii ale produselor de diatomită

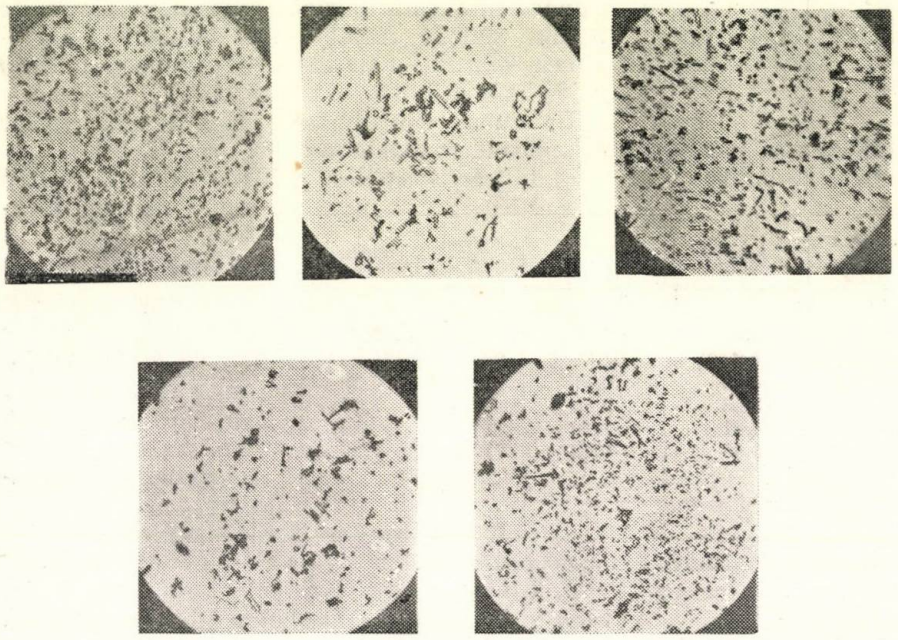


Fig. 2. Microfotografii de produse străine de diatomite

obținute de colectivul nostru, din diatomite indigene, cum și o serie de microfotografii ale unor produse străine de diatomite. O parte din aceste microfotografii se redau în fig. 1 și 2. La executarea acestor microfotografii au participat tov. tehnician G e o r g e s c u V i o r i c a și tov. preparatoare L ă c ă t u ș M a r i a.

II. Diatomitele ca adausuri de filtrare

Dificultățile ce se întîlnesc la filtrare se pot împărți în general, în două categorii :

— viteză mică de filtrare ;
— clarificare insuficientă a filtratului.

În caz că, solidele conținute în soluție formează la filtrare o turtă poroasă, se obține fără dificultate o viteză convenabilă de filtrare și un filtrat suficient de clar. Solidele coloidale sau gelatinoase au însă tendința să formeze turte cu porozitate foarte scăzută și astfel filtrarea devine dificilă. În multe cazuri este greu să se obțină gradul cerut de claritate și viteza de filtrare este de asemenea scăzută. Un exemplu clasic în această privință este filtrarea soluțiilor brute de zahăr care conțin impurități de natura celor indicate mai sus. Astfel, filtrarea soluțiilor de zahăr a fost și este una din fazele dificile ale rafinării zahărului.

Adaosul de filtrare este un material ce se adaugă la soluția ce se filtrează, scopul principal fiind asigurarea unei structuri poroase a turtei. Adaosul de filtrare servește pentru obținerea clarității necesare și pentru mărirea vitezei de filtrare. Turta de filtrare este formată din particule ce se găsesc în suspensie în soluție, reținute pe scheletul format din particulele adaosului de filtrare. Adaosul de filtrare trebuie să aibă o structură de schelet care să antreneze și să rețină particulele fine coloidale sau gelatinoase ce se găsesc în soluție și în același timp să asigure în turta de filtrare o rețea de microcanale prin care să poată trece soluția limpede la o viteză și presiuni care să fie convenabile din punct de vedere economic.

Particulele care alcătuiesc adaosul de filtrare trebuie să aibă astfel de proprietăți, încît să rămînă în suspensie în soluția respectivă, înainte de filtrare. În același timp, ele trebuie să fie de mărimi microscopice pentru a asigura turte care vor reține particulele mici de suspensii coloidale. Pe lîngă acestea, adaosul de filtrare nu trebuie să aibă impurități care să deranjeze, cum ar fi :

— săruri solubile,
— substanțe organice ,
— substanțe colorante,
— substanțe ce cauzează gust sau miros,
— componenți care să reacționeze cu materialul ce se filtrează.

Astfel, în multe cazuri sînt în mod special dăunătoare impurități, cum sînt fierul, carbonatul de calciu etc.

La filtrările la care se utilizează adaosuri de filtrare trebuie să se țină seama de faptul că :

a) sorturile de diatomită conțin particule de diverse tipuri cu eficacități diferite de filtrare ;
b) soluțiile ce se filtrează sînt foarte diferite ;
c) substanțele în suspensie sînt de diverse tipuri și se comportă diferit în cursul filtrării.

Ca urmare a celor de mai sus, s-au studiat și s-au aplicat diferite tipuri de adausuri de filtrare de diatomită.

III. Domeniile de utilizare ale diatomitelor

Fără a reda o listă completă a utilizărilor diatomitelor, arătăm în continuare o serie din utilizările lor mai importante pe ramuri industriale.

A. **Industria chimică**

1. *Diatomita ca adaos de filtrare* :
— la fabricarea penicilinei ;
— la fabricarea streptomicinei ;
— diferite antibiotice ;
— diferite siropuri farmaceutice ;
— filtrări de diverse ape industriale ;
— filtrări de diverse suspensii.
2. *Diatomita ca material de umplutură* :
— industria hîrtiei ;
— industria maselor plastice ;
— industria unor cauciucuri speciale ;
— industria de îngrășăminte (pentru evitarea aglomerării unor îngrășăminte) ;
— industria lacurilor ;
— industria vopselelor etc.
3. *Diatomita ca materie primă* :
— fabricarea tetraclorurii de siliciu ;
— fabricarea silicaților alcalini ;
— fabricarea silicaților alcalino-pămîntoși ;
— fabricarea ultramarinului etc.
4. *Diatomita ca suport de catalizator* :
— reacții de oxidări ;
— reacții de polimerizări ;
— reacții de condensări ;
— reacții de reduceri ;
— reacții de hidrogenări ;
— reacții din domeniul anorganic (suport pentru catalizatorul de vanadiu).
5. *Diverse utilizări în industria chimică* :
— purificarea gazelor ;
— absorbția acetilenei ;
— adausuri la diferite materiale decolorante ;
— industria explozivilor etc.

B. **Industria alimentară și ușoară**

— ca adaos de filtrare la vin, bere, uleiuri vegetale ;
— ca adaos de filtrare la diverse siropuri de fructe, zahăr etc ;
— ca material de umplutură pentru săpun și diferite preparate cosmetice, paste de dinți etc.

C. **Industria petrolului**

— îndepărtarea reziduurilor acide prin filtrare ;
— deparafinare ;
— separarea emulsiilor de apă — ulei mineral ;
— deshidratări ;
— regenerare de uleiuri (de transformator, de automobile).

D. **Industria materialelor de construcție**

— cărămizi izolatoare ;
— mase izolatoare.

E. **Industria electrotehnică**

— diverse materiale izolatoare.

F. **Utilizări în domeniul energiei nucleare**

În diferite ramuri ale industriilor legate de energia nucleară, pentru a rezolva problema cantităților mari de ape reziduale vătămătoare față de mediul înconjurător ; după o tratare specială aceste ape sînt filtrate pe filtre de diatomite. Aceasta se referă și la industria de prelucrare a diverșilor izotopi, unde această problemă este de asemenea importantă și de proporții mari.

G. **Diverse alte utilizări**

— filtrarea apelor potabile tulburi pentru limpezirea lor completă ;
— filtrarea apelor de alimentare a cazanelor după dedurizare cu precipitanți ;
— filtrarea apelor din rîuri, întrebuințate pentru răcirea sau alimentarea cazanelor ;
— filtrarea apelor pentru scopuri sociale și gospodărești (cerînd investiție foarte redusă, este în special economică pentru unități mici ca gospodării agricole colective etc).

IV. Concluzii

Din cele expuse rezultă că domeniul de utilizare a diatomitelor este foarte vast și este în continuă dezvoltare. În special, devin foarte multiple utilizările diatomitelor cu adausuri de filtrare în domenii industriale foarte variate (industria de zahăr, siropuri farmaceutice, penicilină, vin, bere, diverse ape, etc).

R.P.R. dispune de zăcăminte de diatomite care pot servi ca bază pentru dezvoltarea unei industrii de produse de diatomite. După cum s-a expus în prezenta lucrare, metodele stabilite pentru prelucrarea diatomitelor indigene sînt simple și ușor de aplicat. După cum rezultă din datele practice redate, s-au obținut diatomite superioare cu compoziții chimice similare produselor străine. Pe lîngă utilizarea acestor diatomite pentru diverși consumatori interni se deschide și posibilitatea exportului, diatomita fiind un produs căutat pe piața internațională.

Colectivul de lucru mulțumește direcțiunii ICECHIM care a făcut posibilă executarea acestor lucrări în afara sarcinilor de plan. De asemenea, se aduc mulțumiri tov. Miskie de la C.S.P. și tov. Stössel de la Întreprinderea Rominoexport care au pus la dispoziția colectivului o serie de date tehnico-economice și de probe.

Bibliografie

[1] *Bolkovscaia, Artamanov P.* : Maslovojind Girovoe Delo 1935, 468.
[2] *Bretschneider R.* : Listy lukr. 1940, 127.
[3] *Cesnocov N.* : Jurnal Rezinovoi Promîșlennosti 10, 1934, 37.
[4] *Egloff G.* : Oil and Gas J. 35, 22.
[5] *Esch W.* : Gummi und Asbest 2, 1949, 260.
[6] *Kainer F.* : Kiesselguhr, Stuttgart, 1951.
[7] *Kamadarjan J.* : Prikladnoi Himii, 7, 1934, 725.
[8] *Kevleman* : I. M. Chem. Weckblad, 46, 1950, 353.
[9] *Krczlil F.* : Substanțe de adsorbție în cataliză, Leipzig 1938.
[10] * * * : Pat. belg. 435728
[11] * * * : Pat. engl. 198374
[12] * * * : Pat. fran. 816053
[13] * * * : Pat. germ. 601323
[14] * * * : Pat. indian 25402
[15] * * * : Pat. S.U.A. 1.992.447
[16] * * * : Pat. S.U.A. 2.121.695
[17] *Sadikov V. S.* : J. Prikladnoi Himii 3, 1930, 573.
[18] *Shekter, Roginskii* și *Isaev* : Acta Pysicochem. U.R.S.S. 20, 117, 1945.
[19] *Sipiaghin B.* : J. zah. promîșlennosti, 3, 1930, 656
[20] *Tverțin V. S.* și *Milin V. B.* : Neftianoi promîșlennosti 17, 1929, 198.
[21] *Vasiliev C. V., Veselovschi V. S.* : Jurn. fizicescoi Himii 7, 1936, 918.
[22] *Wohruzek O.* : Zeitschrift für Zuckerindustrie, C.S.R. 39, 1938, 112.

COLORAREA PRODUSELOR ALIMENTARE

Prof. dr. Gr. BĂLĂNESCU
Institutul de Cercetări Alimentare

1. Cauzele colorării alimentelor

FOLOSIREA coloranţilor în produsele alimentare prezintă un aspect mai complex decît pare la prima vedere. Omul, şi în general toate vieţuitoarele sînt atrase de culorile vii, fapt explicabil prin analogia pe care o fac imediat cu unele produse naturale intens colorate (fructe, legume, flori), colorarea fiind legată de anumite însuşiri de aromă, gust, parfum, prospeţime.

Pe de altă parte, cu dezvoltarea civilizaţiei şi trecerea de la o alimentaţie cu produse naturale la o alimentaţie cu produse în mare parte conservate sau preparate, alimentele au suferit — prin tratamentele la care au fost supuse — unele modificări de compoziţie, asociate de cele mai multe ori şi cu o schimbare sau pierdere a culorii.

Industria a căutat să redea produselor culoarea iniţială pe care au pierdut-o în timpul fabricării, folosind în acest scop coloranţi. De multe ori însă, coloranţii au fost introduşi în alimente pentru a masca lipsa unor componente valoroase, ca : ouă, unt, ciocolată, fructe etc şi în acest caz folosirea coloranţilor capătă cu totul alt aspect [1]. De exemplu, colorarea pastelor făinoase cu coloranţi galbeni. În Franţa, un decret din 31.08.55 a interzis colorarea pastelor alimentare chiar cu coloranţi vegetali.

Actualmente, principalul scop al folosirii coloranţilor în industria alimentară este acela de a da un aspeect mai atrăgător alimentelor.

Se colorează : produse zaharoase (bomboane, caramele, drageuri, rahat, şerbet, jeleuri etc), produse de patiserie, paste făinoase, băuturi nealcoolice gazoase (limonăzi), sucuri de fructe, siropuri, băuturi alcoolice (lichioruri, rachiuri), învelişuri pentru brînzeturi şi mezeluri, mezeluri (parizer, crenvurşti), unt, margarină, muştar etc.

Mai înainte, se întrebuinţau pentru colorarea alimentelor coloranţi vegetali extraşi din fructe şi plante, ce ele însăşi servesc ca alimente, deci folosirea lor nu putea cauza nici un rău organismului. În momentul însă cînd industria chimică a putut da coloranţi de sinteză cu o puritate foarte ridicată, tentaţia de a folosi aceşti coloranţi pentru colorarea produselor alimentare a crescut enorm, mai ales că preţul lor era mai redus decît al coloranţilor naturali.

2. Acţiunea cancerigenă a unor coloranţi

A stimula apetitul consumatorului prin ameliorarea aspectului produselor este foarte tentant, însă excesul de coloranţi, de arome, de agenţi de gelificare sau de limpezire nu trebuie să conducă la declanşarea de reacţii anormale în chimismul digestiei, la alterări ale sîngelui sau ale ţesuturilor organismului uman.

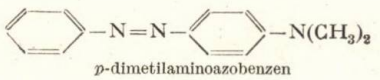
În aceste modificări nedorite intră şi acelea provocate de folosirea coloranţilor. Printre substanţele colorante sintetice care pătrund în organism odată cu alimentele, sînt unele care pot produce efecte toxice, acute, în doze relativ mari — ingerate dintr-odată sau la intervale mici — iar altele acţionează într-un timp îndelungat, în doze mici, conducînd la intoxicarea lentă a organismului. Cîteva dintre aceste substanţe s-au dovedit că posedă activitate cancerigenă şi sînt cu atît mai periculoase, cu cît se pare că efectul dozelor succesive se însumează [2].

Acţiunea coloranţilor sintetici asupra organismului depinde, în general, de solubilitatea lor. Coloranţii solubili în apă cît şi cei greu solubili în apă sînt în general inofensivi, deoarece se elimină uşor din organism. Din contră, coloranţii solubili în grăsimi se rezorb în organism, se depozitează în unele organe (de preferinţă în ficat) şi pot provoca tumori [3].

Substanţele colorante care conţin în molecula lor grupări cromofore nesaturate sînt mai toxice ; de asemenea, radicalii $-NO_2$, $-CH_3$, $-C_2H_5$ intensifică toxicitatea pe cînd prezenţa grupelor $-SO_3H$ şi $-COOH$ o micşorează, deoarece prin introducerea lor în moleculă solubilitatea în apă a colorantului creşte, iar solubilitatea în grăsimi scade şi deci scade şi toxicitatea [3]. Totuşi, în ultimul timp s-a demonstrat că unii coloranţi care conţin în molecula lor numeroase grupări sulfonice, pot manifesta activitatea cancerigenă : de exemplu verdele lucios S.F., albastrul strălucitor F.C.F., albastru Tripan [4].

Faptul că nu toţi coloranţii sintetici sînt inofensivi se cunoaşte de mult şi încă din anul 1906, Fischer şi Wasels [5] au dovedit că roşul ecarlat ce se folosea pentru tratamentul rănilor pielii nu ducea la vindecarea lor, ci la apariţia de tumori maligne.

Problema coloranţilor în alimente a fost pusă, însă, odată cu cercetările lui Kinosita [6], care a arătat că galbenul de unt :



p-dimetilaminoazobenzen

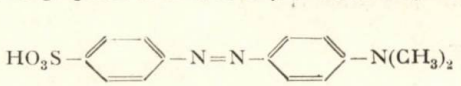
aplicat şobolanilor în doze de 125—150 mg, produce tumori ale ficatului. Druckrey şi Kupfmüller [7] au arătat că galbenul de unt poate da tumori canceroase nu numai în doze mari, ci şi în doze foarte mici, aplicate însă în timp îndelungat. Ei au arătat că pentru apariţia tumorilor este necesar circa 1 g colorant/şobolan, oricare ar fi doza zilnică administrată, adică :

$$C\,t = \text{constant.}$$

(C este doza zilnică, t — durata în zile). Variază însă intervalul după care apare tumoarea : de exemplu 34 zile pentru doza de 30 mg/zi, 350 zile pentru 3 mg/zi şi circa 700 zile pentru 1 mg/zi. Prin urmare efectul fiecărei doze se însumează — fără nici o pierdere — în tot timpul vieţii animalului, oricare ar fi eliminările de substanţe. După Druckrey, acest fapt constituie o caracteristică a agenţilor cancerigeni şi anume : nu se pot fixa doze minime pentru care agentul nu este periculos (ca la agenţii toxici obişnuiţi), deoarece efectul persistă şi după eliminarea agentului, deci orice doză poate fi periculoasă.

Reding [3], într-un articol apărut în 1940, în legătură cu pericolul cancerului, a arătat că substanţe provenind din gudroanele de la distilarea cărbunelui, precum şi o serie de coloranţi folosiţi la colorarea produselor alimentare, au proprietăţi cancerigene foarte accentuate.

După Druckrey şi Hamperl [8] sînt cancerigene hidrocarburile ciclice liposolubile, în molecula cărora s-au introdus grupări aminice, bazice. Dacă se suprimă caracterul bazic al acestor substanţe introducîndu-se în moleculă radicali cu caracter acid, în special grupări sulfonice sau carboxilice, atunci substanţele respective devin solubile în apă şi efectul cancerigen dispare. De exemplu, dacă în molecula colorantului galben de unt se introduce în locul grupării amino gruparea oxidril, combinaţia rezultată (4,4-dioxiazobenzen) nu mai are efect cancerigen ; de asemenea, dacă în molecula galbenului de unt se introduce gruparea sulfonică, în poziţia para faţă de gruparea amino, se obţine metiloranjul :

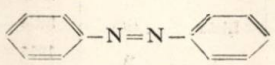


care, după experimentările făcute de Kinosita, Korosteleva [9] nu are activitate cancerigenă.

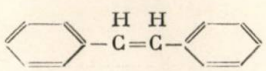
În ceea ce privește efectul toxic sau cancerigen al unor coloranți acesta nu trebuie apreciat numai după solubilitatea substanței inițiale, ci trebuie avute în vedere și schimbările pe care această substanță le suferă ulterior în organism. De exemplu, coloranții azoici — cărora aparțin cea mai mare parte din coloranții folosiți la colorarea alimentelor — suferă modificări în organism, în sensul că legătura azoică se reduce ușor, punîndu-se în libertate compuși aminici care pot fi cancerigeni sau în tot cazul toxici [8]. Într-adevăr anilina inhibă acitvitatea catalazei din sînge, iar alte amine, ca β-naftilamina și benzidina, al căror schelet se regăsește în numeroși coloranți, provoacă cancer la vezică lucrătorilor expuși să absoarbă timp îndelungat aceste substanțe [10].

Într-o lucrare recentă, Druckrey [11] arată că din grupa mare a coloranților azoici, următorii coloranți sînt sigur cancerigeni: roșu ecarlat, *o*-aminoazotoluen, sudan I, sudan brun RR, galbenul de unt, albastru tripan. Deși prin cercetările întreprinse pînă în prezent nu s-a dovedit o corelație generală între solubilitatea în grăsimi a coloranților și acțiunea lor cancerigenă, există totuși anumite grupări „cancerofore", analoage cu grupările „cromatofore" ale coloranților. Sînt desemnate ca grupări „cancerofore" următoarele molecule:

difenilul



azobenzenul



stilbenul

Un puternic efect „auxocancerigen" exercită gruparea bazică amino în poziția 4. Dacă se introduce însă, în moleculă o grupare acidă, în cele mai multe cazuri se îndepărtează acțiunea cancerigenă (gruparea $-SO_3H$ este cea mai eficace; grupările hidroxil și carboxil în poziția orto față de gruparea azo sînt fără efect, deoarece ele formează, cu gruparea azo, chelate).

În afară de coloranții azoici, o serie de coloranți aparținînd seriei trifenilmetanului s-au dovedit de asemenea a fi cancerigeni: verdele solid F.C.F., verdele Guinea B, albastrul strălucitor F.C.F., violetul acid 6B, violetul cristalizat, fuxina obișnuită etc. [4]. Acești coloranți sînt solubili în apă.

Din cele arătate reiese că nu există o corelație sigură între structura chimică a unui colorant și activitatea cancerigenă deci este imposibil de afirmat că un colorant este cancerigen sau nu, numai din considerarea formulei sale chimice.

De altfel, într-o lucrare recentă, J. C. Arcos [12] examinînd proprietățile cancerigene ale hidrocarburilor policiclice, ajunge la concluzia că activitatea cancerigenă depinde de un mare număr de proprietăți moleculare, dintre care unele sînt cauzele însăși ale activității cancerigene, iar altele sînt factori restrictivi. Primele sînt forțele de interacțiune între molecula cancerigenă și unii componenți celulari (proteine, de exemplu): legături covalente datorită regiunii K (mezofenantrenice) a hidrocarburilor, legături de hidrogen, interacțiuni de dipoli, forțe de rezonanță și de dispersie. Cele restrictive sînt: mărimea și forma moleculelor, solubilitatea și coeficientul de repartiție a compusului, aptitudinea de a suferi transformări chimice în organism ce conduc la produși inactivi.

De interacțiunea dintre substanțele cu activitate cancerigenă și proteinele celulare poate fi legată și teoria lui Sbarski [3], care presupune că apariția tumorilor canceroase este datorită perturbării sintetizării proteinelor în organism de către aceste substanțe (hidrocarburi policiclice și unii coloranți azoici).

3. Limitarea folosirii coloranților în produsele alimentare

Cele expuse arată pericolul folosirii coloranților sintetici și industria alimentară trebuie să-i utilizeze cu precauțiune. În caz contrar, colorarea produselor alimentare poate avea consecințe grave asupra sănătății consumatorilor.

De aceea, în aproape toate țările, s-au luat și se iau măsuri pentru a limita numărul coloranților alimentari.

Astfel, în U.R.S.S. prin legea din 1950 sînt admiși numai 3 coloranți sintetici organici (amarant, galben naftol, indigocarmin) și unul anorganic (ultramarin pentru zahărul rafinat); în R.D.G., prin legea din 1951, sînt permiși 16 coloranți sintetici pentru colorarea alimentelor și 3 pentru stampilarea cărnii; în R.P.U. legea din 1949 permite 15 coloranți sintetici; în Franța sînt permiși 25 coloranți sintetici; în S.U.A. 18; în Anglia 32; în India 5.

La noi, prin ordinul 704/1954 al Ministerului Sănătății sînt permiși 7 coloranți organici sintetici: tartrazina (galben) amarant (roșu), indigocarmin (albastru), galben de naftol (galben) orange I (portocaliu), fuxină acidă (roz), albastru opal (albastru) și unul anorganic, ultramarinul, pentru albirea zahărului rafinat. Ulterior Ministerul Sănătății a mai admis încă 3 coloranți organici (galben citrin, roșu Bordeaux ABS (adresa nr. 66183/23. 02. 1955), orange G.G.N. (adresa nr. 106. 525/158/16.07.1955.

În R. F. Germană funcționează din 1949 o comisie științifică sub conducerea prof. A. Butenandt, care studiază problema coloranților alimentari. Această comisie a întocmit o dare de seamă asupra problemei, precum și o serie de liste de coloranți [13] și anume:

— coloranți sintetici care în stadiul actual al cunoștințelor pot fi considerați ca inofensivi: galben adevărat, tartrazină, galben de chinoleină, crizoină S, azorubină, roșu adevărat S, amarant, roșu de coșenilă, Ponceau 6R, eritrozină, ecarlat GN, albastru de indantren RS, indigocarmin, negru lucios BN, galben 27175 N, portocaliu GGN, brun de tiazină, galben portocaliu S;

— coloranți sintetici, probabil inofensivi, însă al căror studiu nu este încă terminat: sudan G, albastru patent AE, roșu ceres G, negru 5410;

— coloranți naturali: carotină și carotinoide, clorofilă, coșenilă naturală (acid carminic), lactoflavină.

În completarea listelor de mai sus, comisia a indicat coloranții inofensivi ce pot fi folosiți pentru colorarea suprafeței unor alimente [14].

a) pentru produse zaharoase: carbonat și sulfat de calciu; oxid de titan pur; oxid de fier galben, roșu, brun, negru, natural sau artificial; aur, argint, aluminiu ca foițe metalice sau pulbere; lacuri de calciu și aluminiu ale coloranților din listele 1 și 2;

b) pentru învelișuri de mezeluri: galben 27175 N.

c) pentru învelișuri la brînzeturi: litholrubin BK, lacuri de aluminiu și calciu ale coloranților din listele 1 și 2.

d) pentru colorarea ouălelor și stampilarea cărnii și a învelișurilor pentru brînzeturi și mezeluri: auramină, rodazină B, metilviolet, albastru Victoria R, orange SXX, verde naftol B, acilan-croceină MOO, acilan-violet S4BN, acilan adevărat-verde 10 G, acilan albastru lucios FFR.

e) pigmenți și coloranți pentru produse cosmetice [15]. Această listă cuprinde 23 coloranți galbeni, 14 portocalii, 65 roșii, 17 violeți, 23 albaștri, 13 verzi, 13 negri, 5 bruni, 10 albi, socotiți ca inofensivi.

Listele întocmite de comisie nu au putere de lege, dar se recomandă respectarea lor. Primele 3 liste și darea de seamă a comisiei au constituit materialul de bază pentru conferința de la Bad-Godesberg (mai 1954).

La această conferință s-au fixat principiile generale ce trebuie observate la folosirea coloranților pentru alimente și ce coloranți pot fi admiși:

A. Alimentele nu trebuie să conțină principial substanțe străine și în particular nu trebuie să fie colorate artificial, dacă nu sînt în mod special autorizate de prescripții legale.

B. Pentru ca substanțele străine să fie autorizate, acestea trebuie să satisfacă următoarele condiții:

a) Inofensivitatea acestor substanțe pentru oameni să fie demonstrată.

b) Folosirea lor să fie absolut indispensabilă.

c) Consumatorul să nu fie înșelat asupra adevăratei calități a alimentului respectiv.

d) Cantitatea să fie cea mai mică posibilă.

Comisia a întocmit o listă de coloranți sintetici ce pot fi considerați inofensivi în stadiul actual al științei. (Lista A, tabela 1), care cuprinde 7 coloranți; o listă de coloranți sintetici probabil inofensivi, însă al căror studiu toxicologic

nu este încă terminat (Lista B, tabela 1), care cuprinde 9 coloranţi; o listă de coloranţi naturali admişi (tabela 1).

O a doua conferinţă internaţională, ţinută la Viena în iulie 1955, pe tema: „Avantajele şi dezavantajele pe care le prezintă adăugarea de substanţe străine în alimente, în ceea ce priveşte aspectul, mirosul şi gustul, din punct de vedere al sănătăţii publice" recomandă în ceea ce priveşte coloranţii sintetici, numai coloranţii cuprinşi în prima listă dată de conferinţa de la Bad-Godesberg, precum şi lista coloranţilor naturali (vezi tabela 1).

Comparînd lista coloranţilor admişi la noi cu listele de coloranţi recomandaţi de cele două conferinţe internaţionale, se constată că un singur colorant sintetic, din cei admişi la noi, se încadrează în lista coloranţilor inofensivi (tartrazina), 2 în lista coloranţilor probabil inofensivi (amarantul şi indigocarminul), 4 coloranţi nu figurează în aceste liste (galben de naftol, orange I, fuxină acidă, albastru opal). De asemenea, lista coloranţilor naturali nu cuprinde toţi coloranţii recomandaţi de cele două conferinţe.

4. Criterii pentru aprecierea „toxicologică" a coloranţilor alimentari

Într-un articol recent R. Truhaut [16] arată în ce trebuie să conste examenul toxicologic al coloranţilor propuşi pentru colorarea produselor alimentare:

a) Testul de toxicitate Ehrlich-Heinz, negativ. Nu trebuie să apară granulaţia globulelor roşii. (Globulele în care apar aceste granulaţii suferă o hemoliză şi se distrug).

b) Experimentare pe animale: să nu dea simptome toxice în general şi formare de tumori în particular.

Experienţele pe animale se fac pe baza următoarelor criterii:

a) Alegerea speciei: şoareci şi şobolani, eventual câini.

b) Modul de administrare: oral.

c) Durata experimentării: trei generaţii din acelaşi animal.

d) Numărul de animale: minimum 50, plus două serii de control de 25 animale fiecare.

e) Doza: cantitate superioară aceleia ce poate fi dată în mod normal în alimentaţia umană. Truhaut propune 1—2

Tabela 1

Nr. crt.	Colorantul: Denumirea	Colorantul: Culoarea	Index Schulz (nr. în tabelele Schulz)	Color. Index nr. (în tabelele F. M. Rowe)	Admis R.P.R. Ord. 704/953	Propus Bad-Godesberg Mai 1954: Lista A	Propus Bad-Godesberg Mai 1954: Lista B	Propus Viena iulie 1955	Admis în alte ţări
	Coloranţi sintetici								
1	Tartrazină	galben	737	640	Da	Da	—	Da	R.D.G. R.P.U. S.U.A.
2	Amarant	roşu	212	184	Da	—	Da	—	U.R.S.S. R.P.U. S.U.A.
3	Indigocarmin	albastru	1309	1180	Da	—	Da	—	U.R.S.S. R.P.U. S.U.A.
4	Galben de naftol	galben			Da	—	—	—	U.R.S.S. R.P.U. S.U.A.
5	Fuxină acidă	roşu-roz			Da	—	—	—	Franţa
6	Albastru opal	albastru			Da	—	—	—	R.P.U. Franţa
7	Orange I	portocaliu			Da	—	—	—	R.P.U. R.D.G. S.U.A.
8	Galben adevărat	galben	172	16	—	Da	—	Da	
9	Galben orange S	portocaliu	—	—	—	Da	—	Da	
10	Eritrozina J	roşu	887	77[illegible]	—	Da	—	Da	
11	Coccina nouă	roşu	213	185	—	Da	—	Da	
12	Ecarlat GN	roşu	—	—	—	Da	—	Da	
13	Crizoina S	galben	186	148	—	—	Da	—	
14	Negru lucios BN	negru	—	—	—	Da	—	Da	
15	Galben de chinoleină	galben	918	801	—	—	Da	—	
16	Azorubina	roşu	208	179	—	—	Da	—	
17	Roşu adevărat E	roşu	210	182	—	—	Da	—	
18	Ponceau 6R	roşu	215	186	—	—	Da	—	
	Coloranţi naturali								
1	Carotină		1403	1241—	Da				
	Carotinoide*)	galben	1387	1249 A	—	Da		Da	
2	Clorofilă	verde	1403	1249 a	Da	Da		Da	
3	Complexul cupric al clorofilei **)	verde	—	—	—	Da		Da	
4	Pigmentul natural al coşenilei (acid carminic)	roşu	1381	1239	—	Da		Da	
5	Antociane obţinute din alimente obişnuite	galben	1394	—	—	Da		Da	
6	Lactoflavină	galben	—	—	—	Da		Da	
7	Saflor (carthamus tinct.)	galben	—	—	Da	—		—	
8	Alcana (Alcana tinct.)	roşu	—	—	Da	—		—	
9	Sofran (Crocus sativus)	galben	—	—	Da	—		—	
10	Caramel (zahăr ars)	brun	—	—	Da	—		—	
11	Sucuri de fructe	diferită	—	—	Da	—		—	

*) La carotinoide se alătură şi materiile colorante bixina şi orellina extrase din seminţele de Bixa orellana (Annato)

**) Procentul de cupru ionizat al complexului cupric al clorofilei nu trebuie să depăşească 0,03 p/100 g. Concentraţia maximă de complex clorofilă-cupru în alimente să fie de 250 mg/100 g sau 20 mg cupru/100 g.

părți pentru 1 000 părți în greutate, sau 10—20 mg/10 g regim.

Din cele arătate se vede cît de complexă este verificarea coloranților propuși pentru colorarea alimentelor; lucrările necesare în acest scop sînt delicate, cer timp îndelungat, iar costul lor este ridicat.

Într-o lucrare nou apărută [17], A. Sporn indică o metodologie care permite urmărirea concomitentă și dinamică a influenței adaosurilor în alimente (coloranți, antioxidanți etc), prin urmărirea creșterii șobolanului alb, cît și a modificărilor produse în metabolismul protidic.

5. Controlul analitic al coloranților alimentari și al produselor alimentare colorate artificial [18]

Controlul analitic constă în următoarele operațiuni:

a) În cazul produselor alimentare colorate artificial, extracția prealabilă a colorantului.

b) Identificarea colorantului: metoda prin vopsire, metoda spectroscopică sau spectrofotometrică sau cromatografie pe hîrtie.

c) Determinarea impurităților metalice sau de altă natură [19].

6. Cercetări executate la Institutul de Cercetări alimentare în vederea obținerii de coloranți alimentari naturali

La cererea a diferite direcții generale din Ministerul Industriei Alimentare, Institutul de Cercetări Alimentare a întreprins, începînd din anul 1955, cercetări în vederea obținerii unor coloranți naturali de origine vegetală.

Pe baza indicațiilor din literatură și ținînd seama de recomandările conferințelor internaționale de la Bad-Godesberg și Viena, I.C.A. și-a fixat următoarele obiective:

1. Obținerea de coloranți verzi: clorofilă și clorifilină.
2. Obținerea de coloranți galbeni: carotina, xantofila.
3. Obținerea de coloranți roșii: coloranți din clasa antocianelor: materiile colorante din varză roșie, sfecla roșie, pielițele strugurilor negri.

Obținerea clorofilei, clorofilinei, carotinei este rezolvată în fază de laborator. Actualmente se construiește o stație pilot pentru concentrate vitaminice în care se va extrage și β-carotina; se proiectează o instalație experimentală pentru clorofilă și clorofilină.

Dintre coloranții antocianici, numai cel din varză roșie dă rezultate practice, însă se întîmpină greutăți la purificare.

Într-un viitor articol se vor expune rezultatele obținute.

7. Concluzii și propuneri

Colorarea produselor alimentare constituie o problemă serioasă, fiind în joc sănătatea consumatorilor. De aceea se impun următoarele măsuri:

a) Revizuirea ordinului 704/1953 al Ministerului Sănătății, în sensul punerii în acord cu cele hotărîte de ultimele conferințe internaționale.

b) Institutul de Cercetări Alimentare și Ministerul Industriei Alimentare să urgenteze rezolvarea fabricării coloranților naturali verzi, galbeni și roșii.

c) Ministerul Industriei Chimice și Institutul de Cercetări Chimice să rezolve fabricarea coloranților alimentari sintetici, admiși, iar calitatea lor să fie corespunzătoare în ceea ce privește puritatea lor: să fie omogeni, să fie liberi de metale grele și arsen. Din patru probe de coloranți sintetici (bordo acid, tartrazină, amarant, briliant Ponceau), trimiși în 1955 la Direcția Generală a industriei chimice organice din Ministerul Industriei Chimice și analizate de Institutul de Igienă Tg.-Mureș, numai tartrazina a corespuns, ceilalți conținînd între 2—15 % coloranți străini.

d) Pînă la rezolvarea integrală a aprovizionării din țară cu coloranți alimentari, sintetici și naturali, să nu se importe decît coloranți permiși de legislația noastră.

e) Direcția Generală a Aprovizionării din Ministerul Industriei Alimentare să nu aprovizioneze fabricile decît cu coloranții care au căpătat avizul Ministerului Sănătății, respectiv al Institutului de Igienă din Tg.-Mureș, dat în conformitate cu normele în vigoare.

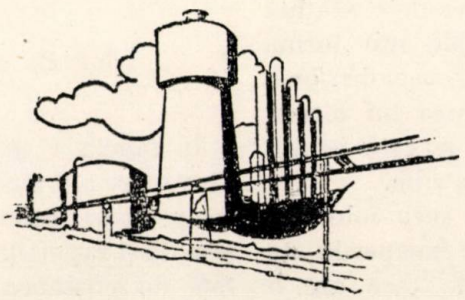
f) Fabricile de produse alimentare, care colorează produsele, să fie obligate să cunoască coloranții pe care-i pot utiliza.

g) Să se lichideze de către fabrici stocurile de coloranți a căror folosire nu este permisă.

h) Controlul organelor igienico-sanitare să fie intensificat și aplicat cu rigurozitate.

Bibliografie

[1] *Owen E. C.*: Food Manufact., 30, 1955, nr. 10, pag. 412.
[2] *Truhaut R.*: Industria conserve. XXX, 1955, nr. 1, pag. 55
[3] *Stenberg A. I*: Ghigiena i Sanitaria, 1950, nr. 11, pag. 28.
[4] *Truhaut R.*: Ann. des fals. et des fraudes, 49, 1956, nr. 567, pag. 107
[5] *Fischer, Wassels* B. : Münch. med. Wochenschr., 1906, pag. 2041. citat de Szabo Imre, J. Elelmezesi Ipar, 1955, nr. 1, pag. 14 (Caiet selectiv ind. alimentară nr. 10, pag. 98, 1955, I.D.T.)
[6] *Kinosita R.*: Transact. Soc. Path. Jap. 27, 1937, 665, citat [3].
[7] *Druckerey H., Kupfermüller K.*: Z.Naturforsch., 36, 1948, 254; citat [4].
[8] Citat de *Szabo I*: Caiet selectiv Ind. alimentară, nr. 10, pag. 100. 1955, I.D.T.
[9] Citați de R. *Truhaut* [4]
[10] *Truhaut R.*: Archives de malad. profess., 1954, pag. 413.
[11] *Druckerey H.*: Z. f. Krebsforsch., 60, 1955, pag. 344; recenz Zeit. f. Lebensmit. Untersuch. u. Forsch. 103, 1936, nr. 5 pag. 398.
[12] *Arcos J. C., Arcos M.*: Rev. des ferment. et ind. alim. XI, 1956, nr. 5, pag. 127.
[13] * * * : Zeitschr. f. Lebensm. Unters. u. Forsch., 96, 1953, nr. 2, pag. 98.
[14] * * * : Zeitschr. f. Lebensm. Unters. u. Forsch., 96 1953, nr. 4, pag. 266, vezi unele modificări: Z., Lebensm. Unters. u. Forsch. 102. 1955, 128 — 129.
[15] * * * : Zeit. f. Lebensm. Unters. u. Forsch. 98, 1954 nr. 2, pag. 138.
[16] *Truhaut R.*: Ann. fals. et. fraudes, 49, 1956, nr. 568, pag. 165; vezi și Zeit. f. Lebensm. Unters. u. Forsch. 102, 1955, pag. 129.
[17] *Sporn A.* : Igiena, 1956, nr. 4, pag. 9
[18] *Soos E., Szocs J., Seleny S.*: Igiena, 1956, nr. 3, pag. 50.
[19] *Reichel, I.* : Revista de Chimie, 1955, nr. 5. pag. 237.



DEZINCAREA IN VID A PLUMBULUI

Ing. I. V. BUDA

PLUMBUL brut ce se obține din minereu este însoțit întotdeauna de o serie întreagă de impurități metalice și nemetalice, care au o influență vătămătoare asupra calității și proprietăților lui, făcîndu-l impropriu scopurilor cerute de tehnica modernă.

Impuritățile care însoțesc plumbul brut sînt : Cu, Sb, As, Sn, Bi, Zn, Fe, Au, Ag etc.

Prezența acestor impurități în plumbul brut se explică prin însăși parageneza minereurilor de plumb, care în general au un carcater polimetalic.

Cantitatea și natura acestor impurități în afară de compoziția concentratelor plumboase, sînt funcție și de modul de prelucrare a lor, începînd de la prăjire, unde se elimină o parte din componenții ușor volatili și pînă la topire, unde se zgurifică cei mai mulți oxizi.

În mod obișnuit, conținutul în zinc al plumbului brut este de 0,2 — 0,4%, iar după operația de dezargintare el se ridică pînă la 0,6 — — 0,8%.

Creșterea conținutului de zinc se explică prin faptul că operația de dezargintare se face după metoda Parkes, folosind zincul metalic ca reagent pentru eliminarea din baia de plumb a aurului și argintului, cînd o parte din zincul introdus rămîne în baia de plumb, ridicînd astfel conținutul ei de zinc.

Prezența zincului în plumb duce la modificarea proprietăților acestuia, din care cauză este necesară eliminarea lui.

Operația de eliminare a zincului se numește dezincare și procedeele folosite în prezent sînt următoarele :

a. Procedeul oxidant

b. Procedeul clorurant

c. Procedeul alcalin.

Dezincarea plumbului prin metodele arătate constă în transformarea zincului sub forma unor combinații ce pot fi separate ușor din baia de plumb, dar din care recuperarea lui ulterioară este destul de anevoioasă și este legată de însemnate pierderi de plumb și zinc.

În afară de acest dezavantaj, prin folosirea acestor procedee, se crează în încăperile de lucru o atmosferă foarte toxică, care are o influență vătămătoare asupra sănătății muncitorilor.

În ultima vreme, topirea în vid a metalelor a început să constituie un procedeu nou în industria metalurgică și datorită proprietăților superioare pe care le prezintă metalele obținute pe această cale, metoda tinde să ia o răspîndire tot mai largă.

Topirea în vid și-a găsit o utilizare și în metalurgia plumbului, la rafinarea acestuia pentru îndepărtarea zincului.

Dezincarea plumbului în vid se bazează pe diferența însemnată care există între tensiunea de vapori a zincului față de aceia a plumbului. Datorită acestei diferențe între tensiunile de

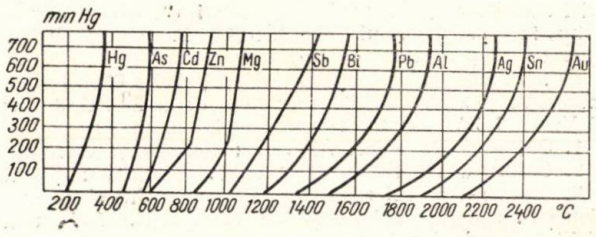


Fig. 1 Tensiunile de vapori ale metalelor

vapori, zincul distilă și poate fi îndepărtat din plumb. Astfel la temperatura de 907°C, tensiunea de vapori a zincului este de 760 mm col Hg în timp ce tensiunea vaporilor de plumb la aceeași temperatură este neînsemnată (fig. 1).

Crearea vidului micșorează foarte mult temperatura la care zincul începe să distile și datele experimentale arată că sub un vid de 1,2—1,8 mm col Hg zincul începe să distile din plumb la 550°C.

Tensiunile de vapori ale zincului și plumbului pot fi calculate teoretic, folosind următoarele ecuații termodinamice ale lui Klausius Clapeyron :

$$\log P_{Zn} = -\frac{6163}{T} + 8{,}108$$

$$\log P_{Pb} = -\frac{9840}{T} + 7{,}827$$

În tabela 1 sînt arătate valorile tensiunilor de vapori ale zincului și plumbului, la diverse temperaturi, calculate asupra metalelor curate și se dă și raportul tensiunii de vapori a zincului față de tensiunea de vapori a plumbului.

Din aceste date se vede deosebirea mare dintre tensiunea de vapori a zincului față de tensiunea de vapori a plumbului. Astfel, la temperatura de 500°C, tensiunea de vapori a zincului este de 1,37 mm col Hg, iar a plumbului numai de 1,2. 10^{-5} mm col Hg. Cu creșterea temperaturii, diferența dintre tensiunile de vapori a celor două metale se micșorează treptat.

Valorile tensiunilor de vapori, arătate în tabela 1 se referă la metalele curate. În cazul aliajului Pb—Zn de compoziții diferite, tensiunea acelorași vapori va fi însă diferită. Într-adevăr, după legile lui Rault, în cazul a două lichide ce se găsesc în soluție, adică sînt complet miscibile, tensiunea vaporilor fiecăruia dintre ele se schimbă în funcție de variația compoziției aliajului.

Tabela 1

Metal	Tensiunea de vapori în mm col Hg și temperatura °C							
	500	550	600	650	700	800	900	1000
Zn	1,37	4,9	11,2	27,0	59,4	230,7	715,0	1850
Pb	$1{,}2.10^{-5}$	$7{,}4.10^{-5}$	$3{,}6.10^{-4}$	$1{,}47.10^{-3}$	$5{,}2.10^{-3}$	$4{,}6.10^{-2}$	0,275	1,23
$\frac{P_{Zn}}{P_{Pb}}$	114166	66216	31111	18374	11422	5015	2600	1504

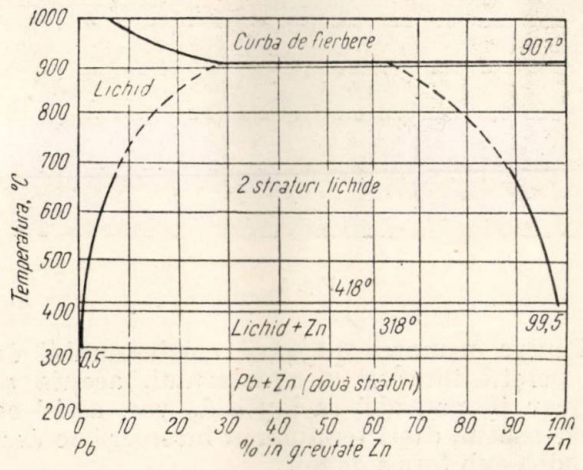


Fig. 2 Diagrama de echilibru a sistemului Pb-Zn

În cazul nostru, diagrama de echilibru a sistemului Pb — Zn din fig. 2, arată că aliajul de plumb cu 0,5% Zn (plumbul dezargintat care se supune procesului de dezincare, este un astfel de aliaj), se prezintă deasupra temperaturii de 400°C ca un lichid omogen și deci i se poate aplica această lege.

Rezultatul calculului teoretic al tensiunilor parțiale de vapori, în cazul aliajelor Pb — Zn, este redat în tabela 2.

Ca și în cazul metalelor pure, și în cazul aliajelor diferența între tensiunea de vapori a zincului, față de tensiunea de vapori a plumbului, rămîne însemnată, ceea ce permite să se facă o distilare efectivă a zincului din aliaj. După cum se vede din calcul, cu creșterea temperaturii, condițiile de separare a metalelor se înrăutățesc, fenomen de care trebuie să se țină seama la alegerea temperaturii de lucru.

După legea lui Rault, la evaporare, conținutul fiecărui component al amestecului de vapori, este proporțional cu tensiunea lui parțială. Pe această bază, compoziția condensatului în funcție de temperatură, la distilarea în vid a aliajelor de Pb — Zn se poate determina prealabil printr-un calcul teoretic.

Tabela 2

Conținut de zinc în plumb %	Tensiunile de vapori a Zn și a Pb în mm col Hg și temperatură °C					
	500		600		700	
	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb
0,5	0,021	0,000018	0,17	0,00035	0,91	0,0052
0,8	0,034	0,000018	0,278	0,00034	1,47	0,0051
1,0	0,045	0,000011	0,37	0,00034	1,98	0,0050
	800		900		1000	
	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb
0,5	3,79	0,0452	11,01	0,269	28,50	1,20
0,8	3,73	0,450	17,72	0,272	45,80	1,21
1,0	7,60	0,0440	23,84	0,268	61,80	1,19

Rezultatele calculului sînt date în tabela 3.

Tabela 3

Conținut de Zn în plumb supus distilării %	Temperatura °C și conținutul de Pb % în condensat					
	500	600	700	800	900	1000
0,5	0,2	0,6	1,74	3,7	7,2	18,2
0,8	0,09	0,38	0,98	2,4	4,6	7,75

Calculul s-a făcut numai asupra conținutului de plumb din condensat.

Din cele de mai sus rezultă că pe măsură ce crește temperatura, conținutul de plumb în condensat crește.

Din această cauză, se recomandă să nu se lucreze la temperaturi ridicate.

Descrierea experienţelor şi a aparaturii utilizate

Pentru studiul factorilor care influenţează asupra îndepărtării cît mai înaintate a zincului din plumb, cît şi pentru stabilirea condiţiilor optime de lucru, la procedeul de dezincare în

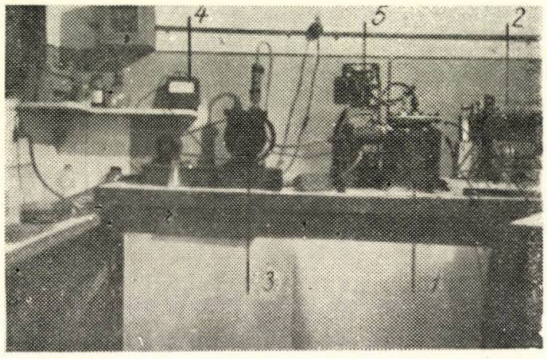


Fig. 3 Părţile constitutive ale aparaturii:
1 — cuptor de distilare; *2* — reostat electric; *3* — pompă de vid; *4* — termocuplu; 5 — aparat pentru controlul vidului

vid a plumbului dezargintat, s-au efectuat o serie de încercări în laborator. În încercările făcute s-a utilizat aparatura reprezentată în fig. 3.

Cuptorul de distilare a fost proiectat şi construit pentru o capacitate de prelucrare de 20 kg plumb. Partea principală a cuptorului o constituie reactorul *1* din fig. 4, unde are loc procesul de topire şi de distilare a plumbului.

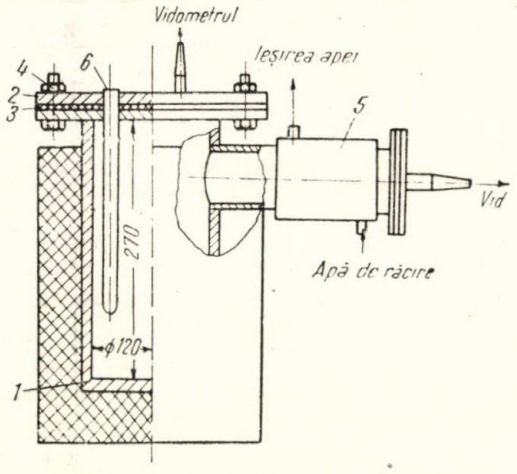


Fig. 4.
1 — reactor; *2* — capac; *3* — garnitură; *4* — şurub; *5* — condensator-filtru; *6* — tub pentru termocuplu

Reactorul a fost confecţionat dintr-un tub de oţel obişnuit, cu diametrul de 120 mm şi înălţimea de 270 mm. La partea superioară, reactorul se închide etanş cu un capac *2* prevăzut cu o garnitură de cauciuc *3* prin intermediul şuruburilor *4*.

Lateral, reactorul are prevăzut un condensator-filtru *5*, care are rolul de a condensa vaporii de zinc şi totodată de a filtra gazele înainte de a fi trecute prin pompa de vid.

Încălzirea cuptorului s-a făcut electric.

Plumbul supus dezincării a fost luat de la Uzina „1 Mai" avînd un conţinut de zinc cuprins între 0,55 — 0,8%.

S-a lucrat la temperaturile de 550, 600 şi 650°C. În timpul experienţelor, temperatura s-a menţinut riguros constantă, determinarea ei făcîndu-se în mod continuu cu ajutorul unui termocuplu.

Durata experienţelor pentru fiecare din temperaturile indicate mai sus a fost de 2, 3, 4 şi 5 ore.

Crearea vidului în reactor a început din momentul încălzirii cuptorului, astfel că la atingerea temperaturii de lucru se ajungea şi la vidul necesar. În timpul experienţelor, vidul a variat între 1,2 — 1,8 mm col Hg.

Cea mai mare parte din vaporii de zinc condensau pe pereţii interiori ai reactorului, formînd un precipitat cu o structură bine cristalizată (fig. 5).

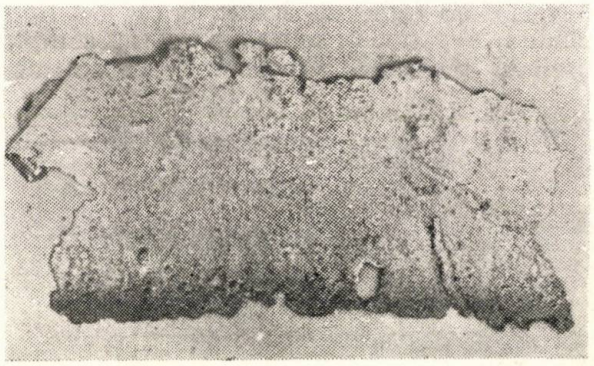


Fig. 5

Pentru uşurarea detaşării condensatului de pe pereţii interiori ai reactorului, aceştia se ungeau în prealabil cu lapte de var, astfel că condensatul, după terminarea încercării se desprindea sub formă de foi.

Compoziţia condensatului nu corespundea cu cea calculată teoretic, plumbul fiind în cantitate mai mare.

Ca produse ale încercărilor, înafară de plumbul dezincat şi condensat, au mai rezultat scoarţe formate în general din oxid de plumb. Cantitatea acestor scoarţe se ridică pînă la 2% faţă de plumbul supus dezincării.

Formarea acestor scoarţe se explică prin aceea că la terminarea experienţei, la oprirea pompei de vid şi la demontarea instalaţiei pentru evacuarea produselor, aerul intra în reactor sub presiune şi oxida plumbul. Faptul că nu s-a putut realiza un vid mai înaintat constituie de asemenea o cauză în formarea scoarţelor.

Condiţiile în care s-au efectuat experienţele, cît şi rezultatele obţinute, sînt centralizate în tabela 4.

Tabela 4

Nr. exp.	Cantitatea de plumb supusă încercării g	Zn %	Temp. °C	Vid mm col Hg	Durata h	Condensat obținut g	Comp. condens. Zn %	Comp. condens. Pb %	Plumb dezincat g	Zn %	$\eta_{ext.}$ Zn	Conținut de scoarțe g	Obs.
1	4800	0,8	550	1,2—1,8	2	17,3	93,50	6,50	4650	0,165	80,0	60	
2	4800	0,8	550	1,2—1,8	3	17,6	94,44	5,56	4665	0,148	82,0	118	
3	4800	0,57	550	1,2—1,8	4	18,0	90,28	9,72	4661	0,089	85,2	124	
4	4800	0,57	550	1,2—1,8	5	22,3	89,11	10,89	4712	0,055	90,5	65	
5	4800	0,57	600	1,2—1,8	2	17,5	97,98	2,02	4635	0,172	71,0	145	
6	4800	0,57	600	1,2—1,8	3	17,0	96,50	3,50	4660	0,161	73,0	110	
7	4800	0,8	600	1,2—1,8	4	16,5	99,70	0,30	4680	0,046	94,54	96	
8	4800	0,8	600	1,2—1,8	5	19,8	98,61	1,39	4670	0,023	97,2	106	
9	4800	0,6	650	1,2—1,8	2	19,0	97,20	2,80	4650	0,078	87,0	150	
10	4800	0,6	650	1,2—1,8	3	25,6	94,50	5,50	4615	0,034	94,5	150	
11	4800	0,6	650	1,2—1,8	4	24,0	96,30	3,70	4659	0,022	96,6	74	
12	4800	0,6	650	1,2—1,8	5	22,0	99,23	0,67	4654	0,015	97,6	125	
13	15000	0,55	650	1,2—1,8	5	67,0	97,30	2,70	14748	0,037	94,0	170	

Pe baza rezultatelor obținute s-au construit diagramele reprezentate în fig. 6 și 7.

Curbele care reprezintă variația randamentului funcție de temperatură, la durata de 4

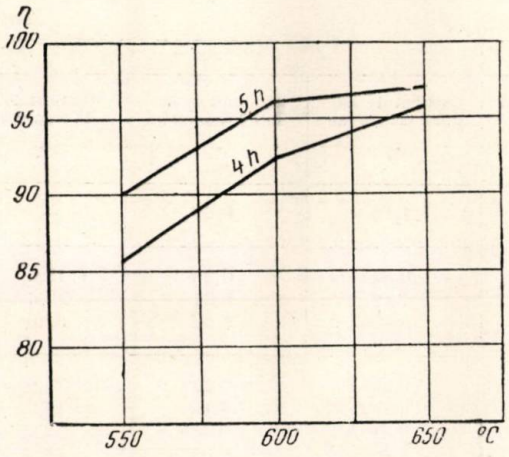


Fig. 6 Variația randamentului de extracție a zincului cu temperatura

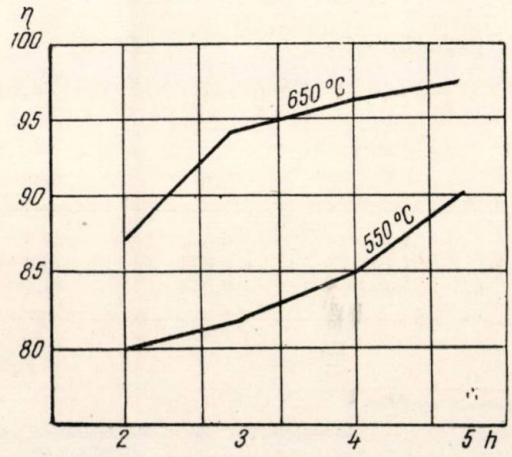


Fig. 7. Variația randamentului de extracție a zincului cu timpul

și 5 ore, oglindesc în mod real influența temperaturii asupra randamentului de extracție a zincului. Dacă la temperatura de 550°C și la o durată a procesului de 5 ore, randamentul de extracție a zincului a fost de 90,0%, la aceeași durată, dar la temperatura de 600°C, randamentul a crescut pînă la 97,2%, iar la temperatura de 650°C, randamentul a ajuns la 97,6%.

În Uniunea Sovietică, profesorii Cijicov și Smirnov s-au ocupat de această problemă și rezultatele obținute de ei sînt cele arătate în tabela 5.

Analizînd în mod comparativ rezultatele obținute de profesorii Cijicov și Smirnov, se observă că deși ei au lucrat în condiții superioare (vid de 0,1 mm col Hg, iar o parte din încercări cu agitare) rezultatele diferă foarte puțin față de rezultatele obținute în încercările efectuate de noi. Lucrîndu-se cu un vid de 1,2 — — 1,8 mm col Hg și fără agitarea băii metalice, s-a obținut același randament de extracție a zincului din plumbul supus dezincării.

Concluzii

1. Prin studierea condițiilor de dezincare în vid a plumbului, cu un conținut de 0,55 — 0,8 Zn, în instalație de laborator cu probe de 4,8 kg, s-a stabilit că temperatura de 550°C nu este suficientă, viteza procesului este mică, iar randamentul de extracție a zincului este încă scăzut. Randamentul cel mai bun a fost obținut la temperatura de 650°C, temperatură indicată pentru acest procedeu.

2. Lucrînd în condiții normale, într-un timp de 4 — 5 ore, se ajunge la un randament de extracție a zincului de 96 — 98%. Acest randament poate fi considerat mulțumitor și durata procesului între limitele admise.

3. În timpul încercărilor nu s-a putut ajunge la un vid mai înaintat de 1,2 mm col Hg, însă, ținînd sema de indicațiile din literatura de specialitate, vidul cel mai indicat pentru acest procedeu este de 0,1 — 0,4 mm col Hg. Cu acest vid se lucrează în țările în care acest procedeu și-a găsit o aplicație industrială.

4. În experiența nr. 13 s-a făcut un studiu asupra influenței pe care o prezintă raportul dintre diametrul reactorului și înălțimea băii de metal. Pentru a se putea compara rezultatele încercării cu cele obținute anterior, s-a lucrat exact în condițiile experienței nr. 12. Rezultatele experienței sînt redate în tabela 6.

Se vede că pe măsura creșterii înălțimii băii de metal, randamentul de extracție a zincului scade. Rezultă că viteza de distilare a zincului este determinată de viteza de difuzie a zincului din straturile de la fund, la suprafața băii și de mărimea suprafeței de vaporizare.

5. Conținutul de zinc în condensatul obținut se ridică în medie pînă la 95%, ceea ce permite să fie utilizat pe loc, pentru dezargintarea unor cantități noi de plumb.

6. Procedeul poate fi aplicat și la plumbul cu un conținut mai mare de zinc (cazul scoarțelor bogate rezultate în operația de dezargintare), randamentul de extracție fiind incomparabil mai mare ca în metodele ce se folosesc astăzi.

7. În primele încercări au rezultat scoarțe pînă la 2% din cantitatea de metal supusă rafinării.

Conținutul de zinc din scoarțe se ridică pînă la 16% și prezența lui se explică prin aceea că particulele de condensat, care nu au aderat bine pe peretele interior al reactorului, cad din nou în baia de metal și formează cu restul de oxizi și lipituri, scoarțele.

8. Calitatea plumbului obținut prin acest procedeu se încadrează în normele standardelor de Stat în Pb.Tc.3. Deși acest plumb este inferior plumbului obținut după procedeele vechi, metoda de dezincare în vid, prin avantajele pe care le oferă, este net superioară metodelor vechi.

După noul procedeu, pe timp de 24 ore la producția de plumb de la noi se pot recupera 500 — 700 kg Zn și 200 — 300 kg Pb. În afară de aceasta, consumul de reactivi este înlăturat, iar consumul de combustibil se reduce simțitor, datorită coborîrii temperaturii de lucru

Tabela 5

Temperatura °C	Durata încercării h	Fără agitare			Cu agitare		
		Conținut de zinc în Pb înainte de exp %	Conținut de zinc în Pb după exp. %	Conținutde Pb în condensat %	Conținut de Zn în Pb înainte exp %	Conținut de Zn în Pb după exp %	Conținut de Pb în condensat %
	0,5	0,55	0,49	—	1,10	0,67	—
500	1,0	0,55	0,45	—	0,62	0,20	13,0
	2,0	0,55—0,70	0,37	9,4	1,10	0,31	29,6
	4,0	0,55	0,26	6,6	0,62	0,06	8,20
600	0,5	0,7	0,37	10,9	0,48	0,22	21,0
	1,0	0,48	0,22	—	0,48	0,13	15,0
	2,0	0,70	0,19	2,85	0,48	0,038	12,0
	4,0	0,70	0,12	2,60	0,48	0,015	13,0
	6,0	0,62	0,035	6,70	—	—	—
650	0,5	0,615	0,26	43,00	—	—	—
	1,0	0,615	0,15	73,30	—	—	—
	2,0	0,615	0,14	8,85	—	—	—
	4,0	0,615	0,045	36,00	—	—	—
	0,5	0,95	0,24	40,0	0,48	0,11	80,0
700	1,0	0,90	0,04	92,7	1,10	0,022	86,0
	2,0	0,90	0,04	93,8	1,10	0,024	73,0
	4,0	0,90	0,01	85,25	1,10	0,014	81,0

Tabela 6

Nr. exp.	D/b	Cantitatea de Pb supusă dezincării kg	Zn %	Temp. °C	Durata h	Vid mm col Hg	Condensat obținut g	Componența condensatului Zn %	Componența condensatului Pb %	Pb obținut kg	Zn %	Randament de extracție a Zn %	Scoarțe g
12	3,4	4,8	0,6	650	5	1,2—1,8	22	99,23	0,67	4,654	0,015	97,6	125
13	1,1	15	0,55	650	5	1,2—1,8	67	97,3	2,7	14,748	0,037	94,0	170

Tabela 7

Instalaţia	Capacitatea clădirii	Temperatura °C	Conţinut de Zn %		Producţia t/h
			Pb brut	Pb rafinat	
Uzina „Herculianum" S.U.A.	115	580	0,5—0,6	0,05	19,5
Instalaţia lui Smirnov (U.R.S.S.)	50	580—620	0,56—0,63	0,11	6,5
Instalaţia industrială a lui Smirnov (U.R.S.S.)	150	600	0,7	0,10	32
Cuptor cu acţiune continuă, fază laborator (U.R.S.S)	0,06	750	1,1	0,10—0,11	56,5 kg/h

de la 900...950°C la 650...700°C şi scurtării duratei de dezincare. De asemenea, utilajul folosit (căldările) va avea o durată de funcţionare mult mai mare.

Datorită acestor avantaje, astăzi acest procedeu şi-a găsit o aplicaţie industrială în Uniunea Sovietică, de asemenea la Uzina Herculianum (S.U.A.), Selby şi Port-Piri (Australia).

În tabela 7 se arată rezultatele obţinute pe scară industrială la aplicarea acestui procedeu în Uniunea Sovietică şi în S.U.A.

Alt mare avantaj al acestei metode constă în faptul că întregul proces are loc în căldarea închisă etanş, iar degajările de substanţe vătămătoare sănătăţii muncitorilor, sînt complet înlăturate.

Bibliografie

[1] *Cijicov P. J.* şi *Smirnov M. P.*: Jurnal priklaknoi himii nr. 5, 1954.

[2] *Smirnov M. P.*: Ţvetnie Metall, nr. 3, 1955.

[3] *Fişer A.* şi *Sesterkin P. C.*: Ţvetnie Metall, nr. 3, 1956

TEORIILE CINETICE ALE ELASTICITĂŢII CAUCIUCULUI

I. ELASTICITATEA MACROMOLECULELOR FILIFORME

Ing. E. HAIM

Proprietatea fizică esenţială a cauciucului este elasticitatea sa superioară, denumită şi supraelasticitate şi care îi asigură rolul important pe care îl posedă între materiile prime.

În două articole precedente am creat premizele pentru dezvoltarea teoriilor moderne ale elasticităţii cauciucului.

Vom rezuma concluziile acestor articole preliminare, pentru a le folosi în cele ce urmează.

Analiza termodinamică [1] bazată pe aspectele fenomenologice a arătat că supraelasticitatea cauciucului este datorită variaţiilor entropiei, spre deosebire de elasticitatea corpurilor comune, cînd este condiţionată de variaţii ale energiei interne.

Totodată termodinamica a permis să se stabilească o ecuaţie de stare :

$$f = \frac{T}{V_0\,(p,\ T)}\,\varphi\,(\lambda) \qquad (I,\ 1)$$

care leagă tensiunea convenţională f de temperatura absolută T, lungimea relativă λ *) şi volumul specific $V_0\,(p, T)$ al epruvetei de cauciuc.

Important în această ecuaţie de stare este faptul că tensiunea convenţională f este proporţională cu temperatura absolută, fenomen, pe care după cum vom vedea, se bazează începuturile teoriilor cinetice.

*) Reamintim cititorilor că f tensiunea convenţională este egală cu forţa exterioară, de alungire, sau compresiune, ce acţionează asupra epruvetei de cauciuc raportată la unitatea secţiunii transversale iniţiale, iar λ lungimea relativă egală cu L/L_0 în care L_0 este lungimea iniţială a epruvetei ; iar L este lungimea epruvetei în stare alungită sau comprimată.

A fost sarcina teoriilor moleculare, să întregească cunoştinţele obţinute prin interpertarea termodinamică a aspectelor fenomenologice ale supraelasticităţii cauciucului şi în special să găsească funcţia $\varphi\,(\lambda)$ din ec. (1).

Ca urmare a rotaţiei libere forma (configuraţia) macromoleculelor filiforme de tipul cauciucului, este în continuă schimbare, vezi [2].

S-a ales ca parametru care defineşte stare unei macromolecule, distanţa r între cele 2 capete, stabilindu-se de către Eyring, pe baza unor consideraţii pur geometrice formula :

$$\bar{r}^2 = Nl^2\,\frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \qquad (I,\ 2)$$

arătînd că pentru un lanţ lung, media pătratică a lui r este proporţională cu rădăcina pătrată a numărului de legături (N), l reprezentînd lungimea unei legături, iar α este suplimentul unghiului de valenţă. În cazul că ne interesează

$$\frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} = 2.$$

Nu ne vom ocupa de teoriile mai vechi ale elasticităţii cauciucului, ci ne vom opri, pentru a respecta dezvoltarea istorică, la prima teorie cinetică a lui Meyer, von Susich şi Valko [3].

Aceştia bazau teoria lor pe consideraţia că energia termică a atomilor unei molecule lungi ar conduce la vibraţii cu amplitudini mai mari, în direcţia perpendiculară faţă de lanţ decît în direcţia lanţului, deoarece forţele tinzînd a restrînge vibraţiile şi rotaţiile în direcţia laterală sînt mult mai mici decît forţele de valenţă primare în direcţia longitudinală.

Efectul acestei disimilarități va fi de a produce o presiune repulsivă între lanțurile paralele sau extinse, care va avea ca efect tendința de revenire la starea nealungită.

Sub influența presiunii repulsive laterale, cauciucul alungit se va retracta „pînă ce se va realiza un aranjament neregulat, determinat statistic, în care loviturile moleculelor nu vor mai avea un efect rezultant direcțional". Citatul arată că Meyer, von Susich și Valko au apreciat clar relația între elasticitate și posibilitatea lanțului de a lua o formă neregulată determinată statistic.

Aceasta este concepția fundamentală a teoriei elasticității cauciucului acum unanim acceptată.

Autorii arată că teoria lor cinetică a elasticității conduce la concluzia că tensiunea într-o epruvetă de cauciuc alungit va fi direct proporțională cu temperatura absolută. Acest rezultat a fost confirmat experimental mai tîrziu [1].

I. Elasticitatea unei macromolecule

După cum am văzut în introducere, elasticitatea cauciucului este de natură entropică.

Legătura dintre entropie și probabilitate a fost stabilită de Boltzman, deci putem spune mai departe că elasticitatea cauciucului este de natură probabilistică, sau statistică.

Urmînd calea pe care a mers teoria elasticității cauciucului, ne vom ocupa mai întîi de proprietățile statistice ale unei singure macromolecule filiforme cu scopul de a obține o relație între entropie și probabilitatea unei anumite stări (configurații) a moleculelor definită prin r, distanța între capete.

Analiza statistică a unei singure macromolecule se poate face la mai multe grade de aproximație. Pentru nevoile teoriei elasticității cauciucului, ne vom limita la primul grad de aproximație suficient pentru descrierea proprietăților elastice ale cauciucului la alungiri nu prea mari.

Desigur că pentru a putea încadra matematic problema, se vor folosi anumite idealizări, în care, anumite aspecte fizice semnificative vor fi ignorate.

Determinarea statistică a lui r (distanța dintre capete)

Ne vom folosi în cele ce urmează de metoda lui **W.** Kuhn [4].

În rezolvarea acestei probleme, Kuhn face uz de cele arătate pe larg în [2] și anume că direcția unei legături de ajuns de depărtată este independentă de direcția unei anumite legături de referință. Putem spune în consecință că după un anumit număr s de legături, nu se mai poate spune care este direcția legăturii $s+1$ pe baza direcției legăturii $(1-2)$ (vezi fig. 1). Dacă tot lanțul are N_0 legături rezultă că acesta se poate împărți în $N_0/s = N$ segmente, care sînt independente. Deci dacă parcurgînd un anumit segment am înaintat în direcția pozitivă a axei Z, nu putem ști dacă parcurgerea segmentului învecinat ne va conduce în direcția

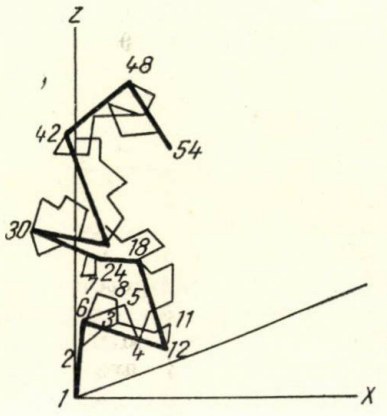


Fig. 1

pozitivă sau negativă a axei Z. În acest punct intervine hazardul, existînd posibilități egale pentru ambele direcții.

(In figură legăturile sînt desenate cu linie subțire, iar segmentele cu linie groasă).

În medie putem considera că fiecare din cele N segmente are o lungime A (distanța dintre cele două capete ale segmentului), care depinde de mărimea unghiului de valență, libertatea de rotație și de lungimea legăturilor $(1—2)$ pe care o vom nota cu l.

Deoarece problema ce o tratăm stă la baza teoriei cinetice a elasticității cauciucului, vom da mersul demonstrației lui Kuhn.

Vom studia întîi problema unidimensională, determinînd care este variația medie a coordo-

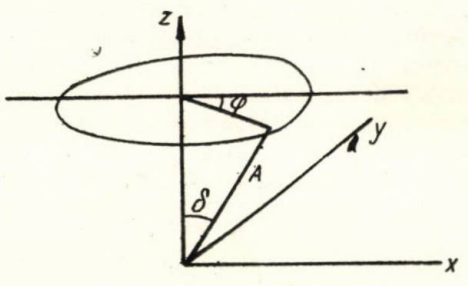


Fig. 2

natei z la parcurgerea fiecărui segment. Dacă fiecare domeniu are lungimea absolută A, atunci înaintarea în direcția Z va fi :

$$A_z = A \cos \vartheta$$

independent de unghiul φ (fig. 2).

Dacă toate unghiurile ϑ și φ sînt la fel de probabile atunci probabilitatea ca elementul statistic să se afle într-o poziție definită prin unghiurile ϑ și $\vartheta + d\varphi$, φ și $\varphi + d\varphi$,

este $\frac{A^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{4\pi A^2}$ în care numărătorul reprezintă

suprafața elementului de suprafață de pe sferă, iar numitorul suprafața întregii sfere.

Utilizînd teorema mediilor patratice obținem :

$$\overline{Az^2} = \frac{A^2}{4} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \cos^2\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$$

de unde :

$$Az^2 = \pm A \frac{1}{\sqrt{3}} = \pm b$$

În medie, deci la fiecare pas străbatem pe axa Z distanța b în direcție pozitivă sau negativă. Deci dacă vrem să determinăm probabilistic valoarea coordonatei z a capătului terminal sîntem în aceeași situație cu aceea a unui jucător cu un zar ce are două posibilități și anume una $+1$ și una -1.

Dacă obținem de N_1 ori $+1$ și N_2 ori -1 ($N_1 + N_2 = N$), atunci coordonata z a punctului terminal va fi :

$$z = \frac{A}{\sqrt{3}} (N_1 - N_2) = b (N_1 - N_2) \quad (I, 3)$$

Rezultă că avem de-a face cu un calcul probabilistic pe care, din cauza lungimii nu-l vom dezvolta, însă înainte de a da rezultatul calculului, ne vom opri asupra unor aspecte calitative.

Să considerăm, de exemplu, că numărul legăturilor este $N_0 = 600$, iar un segment conține 6 legături deci avem $N_0/6 = 100$ segmente. Așadar vom arunca cu zarul de 100 ori pentru a parcurge întregul lanț molecular de la un cap la celălalt. În caz că zarul ar cădea de 100 ori cu $+1$ atunci coordonata z a capătului moleculei filiforme va fi $100 A_z$. Din punct de vedere probabilistic acest caz este extrem de improbabil. Deci tot atît de improbabil este faptul ca să avem coordonata $100 A_z$ pentru capătul moleculei.

Mult mai probabil ar fi cazul ca să se obțină de 50 ori $+1$ și de 50 ori -1, deci coordonata $z = 0$.

Desigur că cele mai multe cazuri vor fi acelea în care se vor obține valori diferite însă în jurul lui 50, de exemplu 54 ori $+1$ și de 46 ori -1, cînd capătul moleculei, va avea coordonata $z = +8 A_z$.

În cazul nostru probabilitatea ca să găsim coordonata $z = 0$ este de 10^{28} ori mai probabilă decît coordonata $z = 100 A_z$.

Calculul pentru a găsi probabilitatea încît capătul moleculei să aibă coordonata între valorile z și $z + dz$, dă rezultatul :

$$W_z d_z = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{\sqrt{2N}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{z^2}{2Nb^2}} dz \quad (I,4)$$

Tratarea problemei tridimensionale

Pentru a rezolva problema tridimensională adică de a afla unde se găsește în spațiu capătul final al lanțului, atunci cînd cel inițial este așezat în punctul zero, considerăm că relații analoage sînt valabile și pentru coordonatele x și y. Mai departe putem spune că probabilitatea încît capătul final să aibă atît o coordonată z, între z și $z + dz$, cît și o coordonată x între x și $x + dx$ și una y și $y + dy$ este egală cu produsul probabilităților individuale, deci avem :

$$W(x, y, z,) \, dx, dy, dz = W_x W_y W_z \, dx \, dy \, dz =$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{2Nb^2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\frac{(x^2+y^2+z^2)}{2b^2N}} dx \, dy \, dz \quad (I,5)$$

Deci pentru toate elementele de volum care au aceași distanță $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ de origine (fig. 3), probabilitatea încît capătul final să cadă în interiorul lor este egală. Putem defini în plus o densitate de probabilitate :

$$W(x, y, z) = W(r) =$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{2Nb^2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\frac{r^2}{2b^2N}} \quad (I,6)$$

care are o simetrie sferică și devine maximă pentru $r = 0$. Probabilitatea ca punctul final al lanțului să se găsească la o distanță între r și $r + dr$, rezultă din (6) prin aceea că se înmulțește cu elementul de volum ($4\pi r^2 dr$) ce îndeplinește această condiție.

$$W_r dr = \left(\frac{1}{b\sqrt{2\pi N}}\right)^3 e^{-\frac{r^2}{2b^2N}} 4\pi r^2 \, dr =$$

$$= \left(\frac{1}{b\sqrt{N}}\right)^3 \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-\frac{r^2}{2b^2N}} r^2 \, dr \quad (I,7)$$

Pentru a ușura scrierea, majoritatea autorilor preferă să noteze $\beta^2 = \frac{1}{2Nb^2}$ rezultînd următoarea formă a funcției de distribuție, ce o vom folosi mai departe :

$$W(r) dr = \left(\frac{4\beta^3}{\pi^{1/2}}\right) r^2 e^{-\beta^2 r^2} dr \quad (I,7')$$

după cum se vede imediat, avem de-a face cu o funcție de distribuție gaussiană.

Ne convingem ușor că $\int_{-\infty}^{\infty} W_r \, dr = 1$, cum trebuie să și fie.

Prin utilizarea ecuației (7) avem posibilitatea de a rezolva problemele în legătură cu probabilitățile diferitelor distanțe dintre capete în funcție de lungimea lanțului (numărul de legături).

Funcția (7) este reprezentată în fig. (4). Această curbă are un maxim la :

$$r = b\sqrt{2N} = \frac{1}{\beta}$$

Astfel cea mai probabilă lungime a lanțului în formă de ghem este proporțională cu rădăcina pătrată a numărului de segmente respectiv de legături.

În întroducere am dat formula lui Eyring pentru media pătratică a lui r. Pentru lanțul

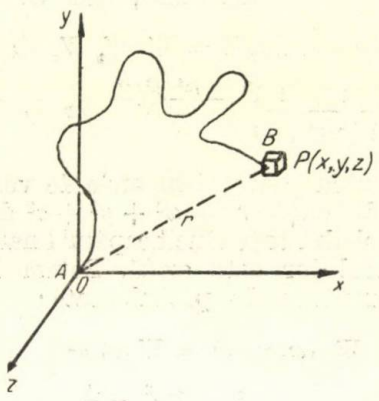


Fig. 3

probabilistic, această mărime poate fi calculată imediat cu ajutorul funcției de distribuție W_r deoarece:

$$\overline{r^2} = \int_0^\infty r^2 W(r)\, dr,$$

obținîndu-se

$$\overline{r^2} = 3 N b^2 = NA^2 = \frac{3}{2\beta^2} \qquad (I,8)$$

$$\overline{r} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}\,\beta}$$

Vom lega acum rezultatele obținute cu formula lui Eyring, obținînd relații care ne permit a exprima formula pentru $W(r)$ avînd ca parametrii N_0 și l (numărul de legături și lungimea unei legături).

Egalînd media pătratică a distanței între capete găsite pe baza formulei lui Eyring cu cea găsită de Kuhn avem:

$$r^2 = NA^2 = 3Nb^2 = 2N_0 l^2 = \frac{3}{2\beta^2}$$

de unde:

$$\frac{1}{\beta^2} = \frac{4}{3} N_0 l^2.$$

Remarcăm că în cazul notației lui Kuhn, N reprezintă numărul segmentelor, iar N_0 este numărul de legături, A reprezentînd lungimea unui segment, iar l cea a unei legături.

Entropia unui singur lanț

În paragraful anterior am studiat lanțul macromolecular izolat și complet liber. Această condiție este realizată aproximativ în cazul unei molecule dizolvate într-un exces mare de lichid neutru care nu interacționează în nici un fel cu lanțul molecular. În acest caz dacă și rotația în jurul legăturilor poate fi considerată ca nerestrînsă de bariere energetice, orice configurație a lanțului molecular va fi posibilă. Desigur că acele configurații care sînt mai probabile se vor repeta mai des decît cele ce au o probabilitate mai redusă.

Kuhn numește mișcarea care face ca o moleculă să treacă dintr-o configurație în alta microbrowniană. Caracteristica principală a mișcării microbrowniană îl constituie faptul că centrul de greutate al macromoleculei rămîne imobil.

În aceste condiții, se poate trage concluzia că macromolecula filiformă constituie deja un sistem cu multe grade de libertate și am văzut anterior că am ales ca parametrii, definind starea moleculei distanța r dintre cele 2 capete. Deci, atunci cînd se dă r, la realizarea acestei condiții pot concura un anumit număr de configurații.

Desigur că acest număr de configurații, fiecare configurație fiind echivalentă unei microstări, este proporțional cu probabilitatea $W(r)$. Atunci putem atribui stării definite prin parametrul r o anumită probabilitate termodinamică și în consecință o anumită entropie.

Aceasta se face după Kuhn [5] pe aceeași bază care ne permite a atribui o probabilitate sau entropie unui gaz ideal constînd din n molecule. De exemplu, dacă volumul gazului a fost împărțit în 2 părți egale, există într-adevăr o probabilitate anumită de a găsi n_1 molecule de gaz în prima parte și n_2 molecule în a doua parte. Ținînd seama de faptul că $n_1 + n_2 = n$, urmează că noi putem defini o probabilitate pentru starea gazului și (corespunzător o entropie) care depinde de numărul n_1 în prima parte, sau de diferența $(n_1 - n_2)$. Această diferență $(n_1 - n_2)$ definind distribuția moleculelor de gaz poate fi comparată, calitativ și cantitativ cu coordonata $z = (N_1 - N_2)\, A$ pentru capătul final al moleculei din paragraful anterior. Analogia între entropia unei macromolecule, depinzînd de poziția capătului terminal și entropia gazului depinzînd de distribuția moleculelor este deci de natură cantitativă.

Avem acum elementele pentru a trece efectiv la calculul entropiei unei singure macromolecule. Pe baza celor de mai sus să presupunem

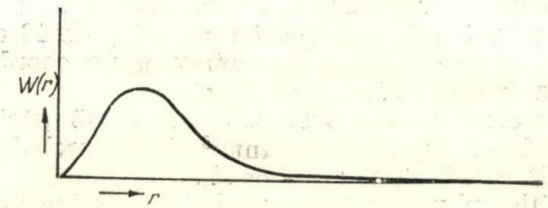


Fig. 4

fixat un capăt al moleculei în punctul O iar celălalt capăt inclus într-un volum elementar $d\tau$ în vecinătatea punctului P (fig. 3) la distanța r de origine.

Desigur că numărul de configurații posibile ale lanțului este proporțional cu densitatea de probabilitate în punctul P, înmulțită cu mărimea volumului elementar $d\tau$. Dacă acum

lăsăm ca punctul P să ia diferite poziţii, în timp ce $d\tau$ este menţinut constant, numărul relativ de configuraţii depinde numai de r şi va fi proporţional cu $e^{-\beta^2 r^2}$. Entropia fiind proporţională cu logaritmul numărului de configuraţii posibile, vom avea (6):

$$S = c - k\,\beta^2 r^2 \qquad \text{(I, 9)}$$

unde c este o constantă arbitrară şi k constanta lui Boltzman. Prezenţa unei constante c, care include mărimea volumului elementar $d\tau$ indică că am folosit probabilităţi relative şi că ne interesează diferenţa de entropie şi nu valori absolute ale acesteia.

Rezultatul constă că entropia are valoarea maximă cînd cele 2 capete ale lanţului coincid ($r = 0$) şi devine mai mică odată cu separarea capetelor.

Tensiunea într-un lanţ

Pentru un lanţ ale cărui capete sînt fixate în puncte specificate separate de distanţa r entropia este dată de (9) şi energia liberă $F = -Ts$. Lucrul mecanic dL necesar pentru a mişca un capăt de la distanţa r la distanţa $r + dr$, în raport cu celălalt, este prin definiţie egală cu variaţia energiei libere, $dF = dL$,

de unde

$$\frac{dF}{dr} = \frac{dL}{dr} = -T\frac{ds}{dr}.$$

$$\text{Din (9)}\ \frac{ds}{dr} = -2k\,\beta^2 r \qquad \text{(I,10)}$$

Deoarece lucrul mecanic a fost cheltuit pentru a modifica lungimea de la r la $r + dr$ urmează că trebuie să existe, o forţă de tensiune acţionînd de-a lungul direcţiei r. Lucrul dL efectuat de această forţă într-o deplasare virtuală dr este $f\,dr$; mărimea tensiunii este deci (din 10):

$$f = \frac{dL}{dr} = -2\,T\,k\,\beta^2\,r \qquad \text{(I,11)}$$

Astfel, o moleculă cu capetele fixate în puncte anumite este acţionată de o forţă de tensiune în direcţia liniei unind cele 2 capete care este proporţională cu lungimea acestei linii (fig. 5).

Deoarece tensiunea în lanţ este proporţională cu lungimea acestuia, poate fi considerat ca posedînd o elasticitate supusă legii lui Hoock (tensiunea proporţională cu alungirea). Aceasta corespunde de fapt cu un arc clasic de lungimea neîntinsă zero.

Este necesar a reaminti că relaţia liniară-forţă-alungire (11) este supusă la aceleaşi limitări ca şi funcţia gaussiană de distribuţie din care este derivată. Este valabilă în consecinţă numai într-atît cît distanţa între capetele lanţului nu este mare în raport cu lungimea complet întinsă. Aceasta înseamnă în practică (după cum se va arăta mai departe) că distanta r nu va fi mai mare decît aproximativ 1/3 din lungimea complet întinsă. Pentru alungiri mai mari aproximarea gaussiană devine nepotrivită

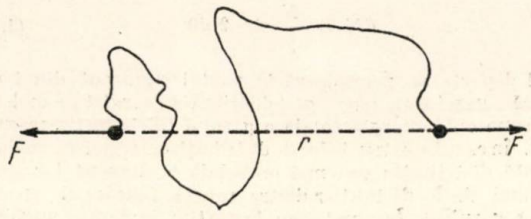


Fig. 5

şi trebuie să fie înlocuită cu o funcţie de distribuţie mai exactă.

Rezultatul arată că entropia are valoarea maximă cînd cele 2 capete ale lanţului coincid ($r = 0$) şi devine continuu mai mică cu separarea capetelor.

Insistăm din nou asupra faptului că un lanţ nu posedă entropie prin simplul fapt că are o configuraţie specificată, ci numai în virtutea unui număr mare de configuraţii posibile în condiţii determinate restrictive.

Macromolecula cu capetele separate Kuhn şi Grün [7]

După cum am accentuat în paragraful anterior, în teoria lui Kuhn a lanţului probabilistic s-a considerat molecula complet liberă ca de exemplu în cazul cînd ar fi dizolvată într-un solvent, şi pe baza acestei premize s-a calculat funcţia de distribuţie a distanţei r dintre capete.

Şi de data aceasta se urmăreşte a se găsi o funcţie de distribuţie însă nu se mai consideră molecula liberă, ci capetele acesteia sînt fixate.

Reprezentînd molecula ca în fig. (1) se consideră că unul din capete se găseşte în originea axelor de coordonate ($z = 0$) iar celălalt capăt se găseşte fixat pe axa Z la coordonata $z = r$. Metoda utilizată se bazează ca şi în cazul demonstraţiei anterioare pe împărţirea moleculei în N segmente statistice.

În urma existenţei mişcării microbrowniene, configuraţia moleculei este supusă la fluctuaţii continue, acum însă avem condiţia ca de la trecerea de la un capăt la celălalt să străbatem în direcţia axei Z un drum r. Ca urmare a acestui fapt probabilitatea ca un element statistic să facă cu axa Z un unghi ϑ (fig. 2) nu mai este egală cu probabilitatea de a face un unghi π-ϑ. (Reamintim că unghiurile ϑ şi π-ϑ reprezintă drumuri egale însă contrarii pe axa Z la mersul de la un capăt la celălalt.

Ne interesăm mai departe de numărul elementelor statistice (de lungimea A) care în condiţiile precizate fac cu axa Z un unghi între ϑ şi $\vartheta + d\vartheta$.

În cazul cînd capătul final nu este fixat am văzut că numărul elementelor statistice care fac cu axa Z un unghi între

ϑ şi $\vartheta + d\vartheta$, φ şi $\varphi + d\varphi$

este :

$$dN_{\substack{\varphi,\varphi+d\varphi}}^{\vartheta,\vartheta+d\vartheta} = \frac{N}{4\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \qquad (I, 12)$$

Integrînd după φ care ia valori între 0 și 2π obținem în loc de (12)

$$dN = \frac{N}{2} \sin\vartheta\, d\vartheta \qquad (I, 13)$$

Mai departe se procedează în modul cunoscut din teoria cinetică a gazelor pentru a găsi distribuția energiei pe molecule fiind cunoscută energia totală a gazului (distribuția maxwelsiană). În cazul nostru, în loc de distribuția energiei pe molecule le caută distribuția cea mai probabilă a elementelor statistice fiind dată distanța r dintre capete (analogul energiei totale a gazului). În acest scop, împărțim domeniul unghiular ϑ de la 0 la π într-un număr oarecare de domenii j și căutăm cele mai probabile numere de ocupare $n_1, n_2, \ldots n_j$, ca expresia generală pentru probabilitatea W a apariției unei anumite structuri $n_1, \ldots, n_j$ se obține :

$$W_{\substack{n_1\\n_2\\\cdot\\\cdot\\\cdot\\n_j}} = \left(\frac{\sin\vartheta_1\, d\vartheta_1}{2}\right)^{n_1} \left(\frac{\sin\vartheta_2 d\vartheta_2}{2}\right)^{n_2} \cdots \frac{N!}{\prod_{i=1}^{j} n_i!} \qquad (I, 14)$$

Procedăm în modul cunoscut din teoria cinetică a gazelor, aplicînd formula lui Stirling și căutînd maximul pe care îl ia probabilitatea.

Bineînțeles că trebuie să ținem seama de condițiile

$$\Sigma\, n_i = N \qquad (a)$$

$$\Sigma\, A\, n_i \cdot \cos\vartheta_i = r \qquad (b)$$

Condiția (a) exprimă că numărul segmentelor statistice trebuie să fie egal cu N și că fiecare din aceste elemente trebuie să fie cuprins în unul din intervalele $\Delta\vartheta_1 - \Delta\vartheta_j$.

Condiția (b) corespunde cerinței ca capătul moleculei să se găsească la coordonata r în direcția Z. Deoarece lungimea fiecărui segment este A atunci în cazul fiecărui segment care face cu axa Z un unghi ϑ se va înainta în direcția Z cu lungimea $A \cos\vartheta$.

Ceea ce urmărim este obținerea valorilor $n_{10}\ n_{20} - n_{j0}$ cele mai probabile.

Întrerupem aci calculul și vom scrie rezultatul căutat :

$$dN_{\vartheta,\vartheta+d\vartheta} = e^{\alpha}\, e^{\beta\cos\vartheta}\, \frac{\sin\vartheta}{2}\, d\vartheta \qquad (I,15)$$

(α și β sînt constante),

care ne arată numărul de segmente statistice care fac cu direcția Z un unghi între ϑ și $\vartheta + d\vartheta$*).

Constantele α și β se vor determina pe baza condițiilor (a) și (b) și anume :

$$\frac{1}{2}\int_0^{\pi} e^{\alpha}\, e^{\beta\cos\vartheta} \sin\vartheta\, d\vartheta = N \qquad (a)$$

și

$$\frac{1}{2}\int_0^{\pi} e^{\alpha}\, e^{\beta\cos\vartheta} \sin\vartheta\, A\, \cos\vartheta\, d\vartheta = r \qquad (b)$$

După integrarea și împărțirea rezultatelor se obține relația importantă :

$$\frac{r}{AN} = \left[\operatorname{cotg}(\beta) - \frac{1}{\beta}\right] = \mathcal{L}(\beta) \qquad (I,16)$$

în care :

$\mathcal{L}(\beta)$ este funcția Langevin de argumentul β.

*) În caz că ne interesează probabilitatea ca un element statistic să cadă concomitent în domeniul unghiular $\vartheta, \vartheta + d\vartheta$ și $\varphi, \varphi + d\varphi$ obținem următoarea expresie :

$$dN_{\substack{\varphi,\varphi+d\varphi}}^{\vartheta,\vartheta+d\vartheta} = e^{\alpha}\, e^{\beta\cos\vartheta}\, \frac{\sin\vartheta}{2}\, d\vartheta\, \frac{d\varphi}{2\pi} \qquad (I, 15)$$

Parametrul β (care conform ec. 15 determină întreaga funcție de distribuție) se obține rezolvînd ec. (16) după $\frac{r}{NA}$ deci din $\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{r}{NA}\right)$ în care $\mathcal{L}^{-1}$ este funcția Langevin inversă.

β este determinat așadar univoc de mărimea $\frac{r}{NA}$. Observăm că $NA = H$ este lungimea totală maximă denumită și lungime hidrodinamică, care se obține prin punerea cap la cap a segmentelor statistice. Mărimea $t = \frac{r}{NA}$ este deci raportul dintre distanța dintre capete

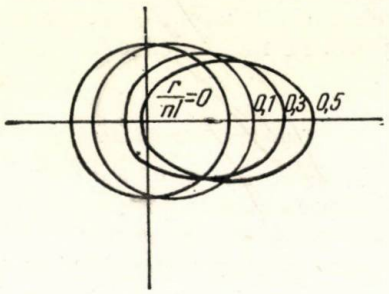


Fig. 6

și distanța maximă posibilă, fiind deci o măsură a alungirii lanțului și este ușor de înțeles că determină funcția de distribuție (15). Acest raport este denumit și alungire (extensie) fracțională.

Determinînd și constanta α obținem relația definitivă care ne dă distribuția segmentelor :

$$dN = \frac{N\beta}{\sin\beta}\, e^{\beta\cos\vartheta}\, \frac{\sin\vartheta}{2}\, d\vartheta \qquad (I,17)$$

Iar valoarea lui β pentru o anumită valoare a raportului r/NA se obține dezvoltînd în serie funcția $\mathcal{L}^{-1}$

$$\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{r}{NA}\right) = \beta = 3\,\frac{r}{NA} + \frac{9}{5}\left(\frac{r}{NA}\right)^3 + \frac{297}{175}\left(\frac{r}{NA}\right)^5 \qquad (I,18)$$

În scopul de a da o imagine mai concretă celor arătate mai sus, s-a reprezentat într-o diagramă polară (fig. 6) probabilitatea existenței diferitelor unghiuri conform ec. (17).

Mărimea vectorului r în această diagramă este proporțional cu probabilitatea unui unghi anumit.

Se observă că dacă $r/NA = 0$ atunci curba se transformă într-un cerc. Aceasta ne readuce la cazul moleculei libere, cînd știm că toate unghiurile ϑ sînt la fel de probabile. Se observă de asemenea, că cu cît crește raportul r/NA adică cu cît sînt separate capetele, cu atît distribuția unghiurilor devine din ce în ce mai asimetrică.

Probabilitatea unei anumite lungimi a vectorului r se deduce imediat din funcția de

distribuție a unghiurilor segmentelor. Probabilitatea unei lungimi r este proporțională cu probabilitatea celei mai probabile distribuții de unghiuri a segmentelor corespunzînd lungimii r.

Kuhn [5] ajunge la următoarea expresie pentru probabilitatea ca distanța dintre cele două capete ale lanțului să fie între r și $r + dr$.

$$W(r)\,dr = \text{const}\; r^2\,dr \exp\left(-\frac{1}{A}\right)\int_0^r \beta\,dr \qquad \text{(I,19)}$$

Dezvoltînd în serie pe β obținem:

$$W(r)\,dr = \text{const}\; r^2\,dr \exp$$
$$\left(-\frac{3r^2}{2NA^2} - N\left\{\frac{9}{20}\left(\frac{r}{NA}\right)^4 + \frac{99}{350}\left(\frac{r}{NA}\right)^6 + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{1539}{9000}\left(\frac{r}{NA}\right)^8 + \ldots\right\}\right) \qquad \text{(I,20)}$$

Observăm că expresia de mai sus, în cazul cînd luăm $\beta = \frac{3r}{2N.A}$ se reduce la formula gaussiană (7').

Aproximația gaussiană este potrivită atît timp cît termenii $(r/NA)^4$ etc sînt mici, adică atît timp cît $\frac{3}{10}\left(\frac{r}{NA}\right)$ este mic în raport cu unitatea. Astfel dacă r/NA este 1/3 eroarea în aproxi-

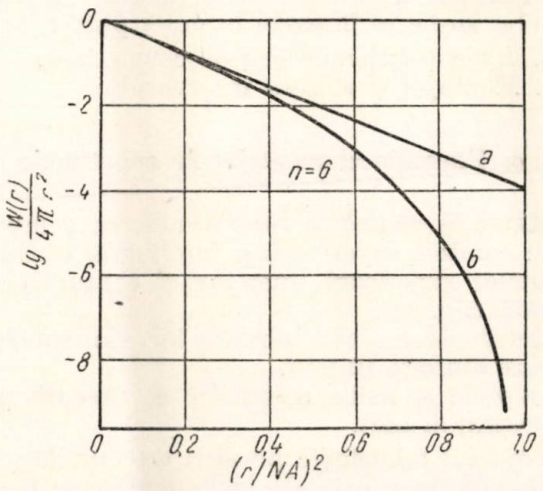


Fig. 7

mația gaussiană este de numai aprioximativ 3 %, în timp ce dacă r/NA este 1/2 eroarea este aproximativ 8 %.

La alungiri și mai mari, formula gaussiană încetează a fi o aproximație corespunzătoare.

Pentru a afla densitatea de probabilitate, ne vom aminti că, la fel ca și în cazul formulei gaussiene, aceasta se deduce din

$$\frac{W(r)\,dr}{4\pi r^2\,dr}$$

În fig. (7) se arată curba funcției densității de probabilitate. Pentru comparație se dă după Treloar [8] curba gaussiană (a) și cea langeviană (b).

Apropierea de forma gaussiană cînd r/NA este mic este arătată clară, de asemenea, apropierea de o limită asimplotică la alungirea maximă a lanțului $\left(\frac{r}{NA} = 1\right)$ cînd probabilitatea cade la zero.

Entropia s unui singur lanț poate fi luată proporțională cu logaritmul densității de probabilitate (vezi paragraful 2). Astfel pe baza (19) avem:

$$s = C_2 - k \ln W(r) = C_2 - \frac{k}{A}\int_0^r \beta\,dr \qquad \text{(I,21)}$$

Tensiunea lanțului cînd capetele sînt ținute la o distanță r este $-T\frac{ds}{dr}$ (cf. ec. 11) care ne dă:

$$f = \frac{kT}{A}\beta = \frac{kT}{A}\,\mathfrak{L}^{-1}\left(\frac{r}{NA}\right) \qquad \text{(I,22)}$$

Cunoscînd dezvoltarea în serie a funcției invers Langevin se vede că dacă $\frac{r}{NA}$ nu este mai mare de 1/3, termenii conținînd puterile lui r/NA mai mari de 1 pot fi neglijați.

În această regiune, relația forță — alungire devine liniară corespunzînd distribuției gaus-

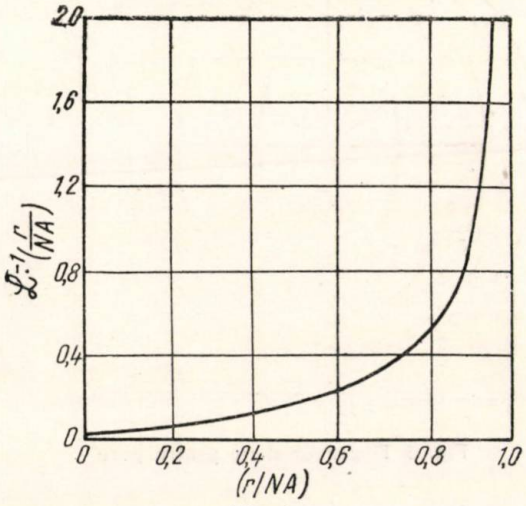


Fig. 8

siene. În fig. (8) se reprezintă relația completă tensiune — alungire de la $r/NA = 0$ la $r/NA = 1$ reprezentată cu ajutorul funcției invers Langevin.

Într-un al doilea articol, vom studia elasticitatea rețelei moleculare formată la vulcanizarea cauciucului.

Bibliografie

[1] *Haim E.*: Rev. Industria Ușoară 8, 321, 1956.
[2] *Haim E.*: Revista de Chimie 4, 206, 1956,
[3] *Mayer, von Susich*: Valko Kolloid Zs 59, 208, 1932.
[4] *Kuhn W.*: Kolloid Zs. 68, 2, 1934.
[5] *Kuhn W.*: Journ. Poly. Sci. 1, 183, 1946.
[6] *Kuhn W.*: Kolloid Zs. 76, 258, 1936.
[7] *Kuhn W.* și *Grün*: Kolloid Zs. 101, 253, 1942.
[8] *Treloar L.R.G.*: Physics of Rubber Elasticity Oxford 1949, pag. 97.

TEHNOLOGIA DE EXECUȚIE ȘI MONTAJ A PRIMULUI REZERVOR SFERIC DIN ȚARA NOASTRĂ

Ing. I. SOLTAN

REZERVOARELE sferice folosesc la înmagazinarea diverselor produse gazoase sau lichide volatile, la o presiune de 2 — 6 at.

În țările cu industria dezvoltată, problema depozitării unui volum mare de gaze sau lichide sub presiune a fost rezolvată prin folosirea pe scară largă a rezervoarelor sferice.

Rezervoarele sferice s-au impus altor tipuri prin următoarele avantaje :

— Volum maxim determinat de o suprafață minimă ;

— Grosimea necesară peretelui unui rezervor sferic este pe jumătate față de grosimea peretelui unui rezervor cilindric, avînd același diametru și lucrînd în condiții de presiune identice ;

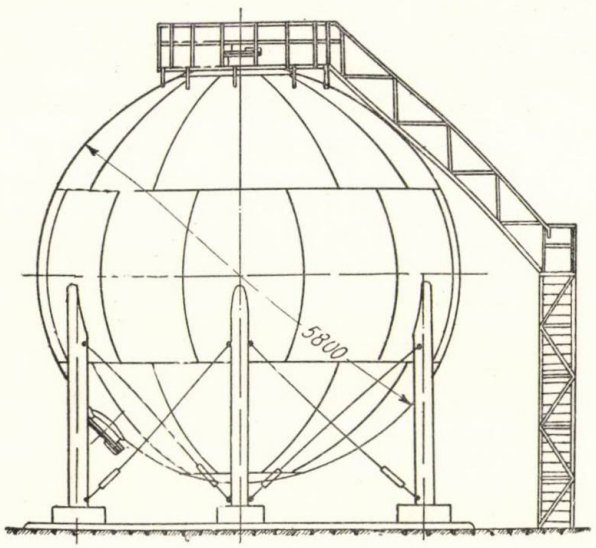


Fig. 1 Rezervor sferic pentru gaze

— Înălțimea redusă, avînd astfel stabilitate mare la vînt.

La începutul anului 1954, în cadrul Institutului IPROGAZ-IPROCHIM, s-a proiectat un rezervor sferic pentru gaze, de 100 m³ și 6 at (fig. 1).

Problema execuției acestor rezervoare a ridicat probleme tehnice speciale ; discuțiile cu MIMCM și întreprinderile sale au durat pînă în anul 1956, cînd conducerea M.I.Ch. a hotărît execuția rezervorului de mai sus din cadrul Comb. chimic 1 care a avut asigurată colaborarea Combinatului Metalurgic Reșița.

Una din condițiile puse de către întreprinderile din cadrul MIMCM pentru executarea rezervorului sferic a fost ca institutul nostru să predea documentația cu tehnologia de execuție, montaj și proiectele de șablonare și dispozitive.

Cu toate că aceste lucrări nu intră în profilul institutului nostru, totuși autorul s-a oferit și a executat „Tehnologia de execuție și montaj a rezervorului, precum și toate proiectele de șablonare și dispozitive".

Construcția rezervorului este complet sudată. El este executat din tablă OL 38 STAS 500—49 din grupa A, care se livrează pe baza caracteristicilor mecanice. Sudura se recomandă a fi executată cu electrozi EL 42-A negru, STAS 1125—52, MONCHIM-ul a pus la dispoziție electrozi cehoslovaci, marca E 44.72.

„Tehnologia de execuție și montaj" a rezervorului sferic se împarte în două părți :

a. Execuția elementelor de construcție.
b. Montajul și sudura rezervorului.

a. Execuția elementelor de construcție

Mantaua sferică a rezervorului se compune din : calotele superioară și inferioară, centurile calotelor superioară, inferioară și centura ecuatorială (fig. 1.).
Centurile de mai sus, la rîndul lor, sînt compuse fiecare din cîte 12 felii.

Calotele și feliile centurilor se execută prin matrițare la cald.

Procesul tehnologic prescris este următorul : se taie feliile și calotele la dimensiunile desfășuratei date în desene, lăsîndu-se un surplus de prelucrarea marginilor, de minimum 50 mm.

Executantul însă a matrițat table dreptunghiulare, în care se înscriau desfășuratele mai sus notate. Se cere în mod deosebit ca răcirea pieselor după operația de matrițare să se facă în matriță, pentru a se evita deformațiile.

Este necesar ca întreprinderea care execută montajul să trimită un delegat care să asiste la matrițare și să recepționeze fiecare tablă după șablon.

După matrițare, feliile și calotele se verifică să nu prezinte defecte de material.

Se trasează în interior piesele matrițate după șabloane, care au forma dimensiunilor feței din interior (fig. 2).

Aceste șabloane servesc și pentru control, după prelucrarea muchiilor tablelor.

Un alt control al tăierii corecte a feliilor constă în faptul că muchia meridiană a feliei trebuie să se găsească în același plan.

Concepția și execuția șablonului este originală și aparține autorului; principial se compune din

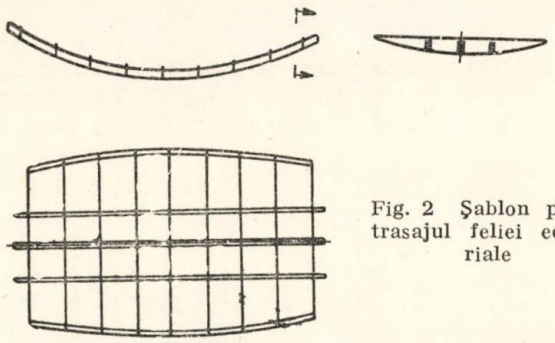


Fig. 2 Șablon pentru trasajul feliei ecuatoriale

sectoare de cerc, care reprezintă înfășurătoarea feliilor.

După trasare, se taie marginile cu flacără oxiacetilenică, avînd un adaos suficient, astfel încît fisurile rezultate din această operație să nu se transmită spre partea finită a piesei.

Se prelucrează muchiile tablelor matrițate pentru sudare cu dalta, după trasajul făcut cu șablonul.

Pentru păstrarea în bune condiții, este necesar ca piesele matrițate, atît la transport pe calea ferată, cît și pe locul de montaj, să se aranjeze și să se fixeze astfel ca să se înlăture posibilitatea de deformare a curburii necesare la montaj.

b. Montajul și sudura rezervorului

Montajul și sudura rezervorului, ținînd seama de mijloacele, care ne stau la dispoziție, se indică în două variante:

1. Corpul sferic al rezervorului se asamblează complet din felii și calote separate, cu ajutorul dispozitivelor pană pe locul de montaj și se sudează electric manual, după cum se va arăta în continuare.

2. Pentru micșorarea lungimii de sudură, în diferite poziții în spațiu ale rezervorului sferic, se recomandă sudarea jos, pe suporți speciali, cîtorva felii, care ulterior se montează la fel ca mai sus; astfel avem siguranța realizării unei suduri de calitate mai bună, economie de dispozitive pană, compensați de suporții speciali pentru sudat.

Avînd în vedere înălțimea de 6 500 mm a rezervorului sferic, se recomandă folosirea ca mecanisme de ridicat o automacara și doi stîlpi de montaj de 10 t și 12 m fiecare.

La montajul rezervorului sferic, elementele care-l compun se asamblează, pînă la începerea sudurii, prin dispozitive pană.

Sudura începe după completa montare a rezervorului, sau a unei centuri și numai după ce în prealabil s-a executat controlul respectiv. Felul în care se face acest montaj are o importantă influență asupra mărimii tensiunilor rămase în material asupra deformațiilor locale și uneori chiar asupra formei sferice a rezervorului. În procesul de sudare în construcție se dezvoltă importante tensiuni cu caracter local. O fixare rigidă a elementelor care compun construcția de față duce la formarea de tensiuni suplimentare, care împreună cu cele date de sudură pot da burdușirea locală a sferei, crăpături sau avarierea completă a acesteia. O fixare liberă a feliilor care compun sfera rezervorului nu se poate realiza, de aceea folosim dispozitive semirigide pană, care permit un oarecare grad de libertate a feliilor în procesul de sudură. Aceste dispozitive pană mențin poziția relativă de asamblare a feliilor prin forța de frecare dezvoltată în ele.

Dispozitivele pană folosite sînt de două feluri:

— Dispozitiv pană (fig. 3) pentru a aduce două felii în poziția lor relativă.

— Dispozitiv pană (fig. 4) pentru menținerea jocului dintre felii, necesar sudurii.

Montajul acestor dispozitive se face astfel: între două dispozitive pană (fig. 3) se fixează două sau trei dispozitive pană (fig. 4).

Sudura rezervorului sferic reprezintă o lucrare de mare răspundere și de aceea se va încredința sudorilor de înaltă calificare. Pentru micșorarea tensiunilor interioare și calitatea sudurii, fiecare

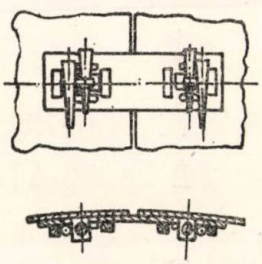


Fig. 3 Dispozitiv pană

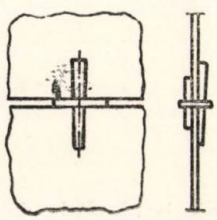


Fig. 4 Dispozitiv pană

strat va fi curățat cu ciocanul înainte de a suda următorul.

Ordinea sudurii cusăturilor se execută ca în fig. 5.

În primul rînd se sudează cusăturile verticale ale centurilor și apoi cele orizontale, astfel avem o libertate mai mare de deplasare a tablelor în timpul sudurii, iar deformațiile și tensiunile vor fi mici.

Metoda recomandată pentru sudură este cea în scară inversă, care se vede în fig. 6.

Ea permite o micșorare a tensiunilor și deformațiilor la sudura construcțiilor de tablă și care se reduce la următoarele:

Cu ajutorul dispozitivelor pană, lungimile de sudură se împart în porțiuni de 300 — 600 mm și sudura se face astfel ca sfîrșitul unei porțiuni

sudate să corespundă cu începutul porțiunii trecute. Lungimile porțiunilor de sudură trebuie să fie de 150 — 200 mm, ceea ce duce la o

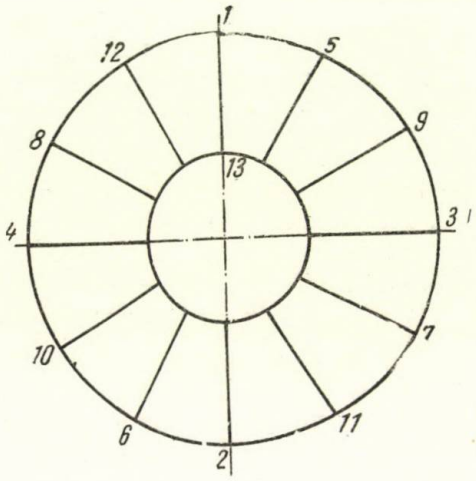


Fig. 5 Ordinea sudurii cusăturilor

micșorare considerabilă a diferenței de temperatură între începutul și sfîrșitul operației.

Este preferabil ca sudura în limita unei centuri să se execute simultan de doi sau mai mulți sudori, ceea ce duce la simetria și uniformitatea procesului de sudură. Sudorii trebuie să lucreze simetric opus.

La apariția eventuală a crăpăturilor, este necesar a fi cercetate cu atenție; se vor găuri capetele materialului defect, care se înlătură și apoi se sudează cu mare atenție în straturi subțiri.

Respectarea tehnologiei de mai sus și folosirea șabloanelor și dispozitivelor prescrise de către noi a constituit cheia succesului colec-

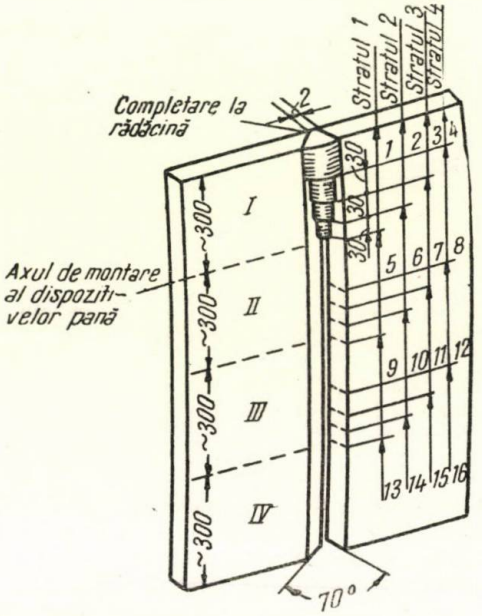


Fig. 6. Sudura în scară inversă

tivului din cadrul Comb. chimic 1 în execuția primului rezervor sferic din țara noastră.

Cu acest prilej s-au format specialiști în construcția și execuția rezervoarelor sferice, de care au mare nevoie industriile noastre chimică și petroliferă.

CABINET TEHNIC PENTRU CONSULTAȚII IN PROBLEMELE DE COMBATEREA COROZIUNII

Pierderile mondiale de metal datorite coroziunii se cifrează la circa 40 milioane tone anual, iar aspectul multiplu și infinit de variat al acestui fenomen care este prezent în toate ramurile industriale, provoacă serioase dificultăți în exploatarea normală a diferitelor instalații și prin aceasta în realizarea ritmică a producției. Pentru aceste motive de ordin tehnico-economic, coroziunea a devenit o problemă de mare actualitate și a intrat în sfera centrală a preocupărilor științei și tehnicii moderne.

Pentru a se studia procesele de coroziune și mijloacele de combatere a acestora, în cadrul Secției de Chimie a Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor a luat ființă o comisie de specialitate.

Din conducerea comisiei fac parte tovarășii: ing. H. Landau, conf. Gh. Moisil, ing. O. Radovici, ing. P. Herșcovici, ing. Lecca.

Comisia a înființat un Cabinet Tehnic Consultativ care va indica la cererea tehnicienilor din întreprinderi, mijloacele cele mai eficace pentru combaterea coroziunii din diferitele sectoare de activitate (industrie, construcții, transporturi, agricultură etc).

Cabinetul Tehnic Consultativ este organizat pe următoarele grupe de specialitate: — protecție catodică — protecție prin inhibitori — protecție prin acoperiri anorganice — protecție prin acoperiri organice — protecție prin metalizare și placare — protecție prin tratamente chimice de suprafață — protecție prin tratamente termice — protecție prin aliaje speciale — protecție prin folosirea materialelor nemetalice.

Comisia și-a organizat un colectiv pentru problemele de statistică și învățămînt și un colectiv de presă și documentare.

Problemele a căror rezolvare se cere vor fi trimise în scris comisiei de coroziune din cadrul Secției de Chimie A.S.I.T., Calea Victoriei, nr. 120, București.

PROTECȚIA CONTRA RADIAȚIILOR IONIZANTE IN DIFERITE SECTOARE DE MUNCĂ

Conf. Ing. Vl. LAMBRINO

ODATĂ cu descoperirea radioactivității au apărut și primele victime ale radiațiilor ionizante, printre savanții ce se ocupau cu studiul lor, precum și printre fabricanții de tuburi radiogene. Printre cei ce au avut de suferit de pe urma radiațiilor ionizante, semnalăm pe Bequerel, Pierre și Marie Curie, Walkaff și Giesel, H. E. Grube etc.

Leziunilor produse de radiații, medicii le-au dat diferite numiri ca: *radiodermite, ulcerații de raze, maladia razelor* sau de *arsuri de raze*, iar în ultimul timp au fost denumite *boli de iradiație*. Tratamentul acestor leziuni durează mult timp și sînt foarte anevoioase.

Odată cu întrebuințarea razelor X și a radiului în medicină, au început să apară victime și în rîndul medicilor. O statistică a deceselor medicilor radiologi ne arată că între 1929—1943, din 173 de cazuri, 5% se datoresc cancerului sîngelui (leucocemiei) în timp ce din 50 000 de decese de medici de altă specialitate numai 0,5% sînt cauzate de această boală.

Între anii 1918—1930 *Martland* ne semnalează circa 20 de cazuri de decese în rîndul muncitorilor de la fabricarea vopselelor luminescente.

Caracterul insidios al radiațiilor ionizante — ele neputînd fi percepute de simțuri în orice doze ar exista — și datorită faptului că efectul lor nociv apare după un timp destul de îndelungat, a făcut ca măsurile de protecție contra efectului lor asupra organismului să nu fie luate decît mult mai tîrziu după ce s-a putut stabili prin studii și observații directe toate proprietățile și efectele lor nocive.

Astfel, s-a stabilit că ele pot da naștere la o serie de afecțiuni și boli acute ca: arsuri prin radiații și radiodermie, cangrenarea țesuturilor, anemii, sterilitate, cancerul scheletului și al sîngelui precum și perturbări în funcțiunile glandelor ca rezultat al unei expuneri externe a corpului omenesc la radiațiile ionizante sau ingerării și inhalării sub diferite forme a substanțelor radioactive.

Măsurile de protecție sînt luate în funcție de proprietățile radiațiilor ionizante electromagnetice și corpusculare ca razele X, razele γ, razele β, α și n (neutroni).

1. Proprietățile radiațiilor ionizante electromagnetice și corpusculare*)

Se știe că razele X iau naștere în urma ciocnirii unui flux de electroni (raze catodice) cu atomii ce-i întîlnesc în drumul lor. Ele parcurg în aer distanțe foarte mari. Stratul de aer micșorează foarte puțin puterea de penetrație. Este suficient să arătăm că pentru ca un fascicol de raze X să-și micșoreze intensitatea sub doza admisibilă, este necesar ca el să străbată un strat de aer de 120 m. De aceea, pentru apărarea personalului de deservire a razelor X, se folosesc ecrane sau șorțuri de plumb sau de alte materiale cu densitate mare, pentru a putea micșora puterea de penetrație.

Razele X străbat materia, dînd naștere la o radiere secundară difuzată. În special contra acestei radiații difuzate se face protecția prin ecrane de plumb.

În practică, măsurile de protecție de mai mare importanță se iau pentru *raze* γ, deoarece acestea sînt emise în fascicole concentrice, nefiind însă uniforme în toate direcțiile din jurul substanței radioactive.

Razele γ iau naștere în nucleul atomului și se manifestă sub un număr limitat de frecvență spre deosebire de razele X care se manifestă ca un spectru continuu. Apariția lor este rezultatul unor transformări ce au loc în nucleul atomului, transformări ce sînt însoțite de o degajare mare de energie. Aceste radiații au o putere mare de penetrație, străbat corpul omenesc și diferite materii. Se știe că razele γ au o viteză egală cu a luminii.

Razele β sînt constituite din particule ce se deplasează cu o viteză mare și care prezintă aceeași masă și aceeași sarcină electrică negativă ca și electronul. În ceea ce privește puterea de pătrundere, la o aceeași energie ca a razelor γ, ele pătrund o distanță de 100 ori mai mică.

Cînd energia lor este moderată, puterea de penetrație se rezumă la cîțiva metri în aer și la 1 cm în țesuturile organismului uman și la 1 mm în plăcile metalelor celor mai curente.

Traiectoria lor în țesutul organismului omenesc este neregulată, plină de cotituri. Eficacitatea lor biologică este mai redusă decît a razelor X și γ.

Razele α sînt particule formate din 2 protoni și 2 neutroni (cam de 7 000 ori mai mare ca masa electronului).

Practic. particulele α au o viteză cuprinsă între 1/15 - 1/20 din viteza razelor β avînd o traiectorie rectilinie. Puterea lor de penetrație este mică, astfel ele sînt oprite de un strat de 8 cm de aer; în țesuturi sînt oprite de circa 0,007 cm. Puterea lor de ionizare este de 10-20 ori mai mare ca a razelor X, γ sau β, iar valoarea exactă a eficacității biologice relative depinde de densitatea lor ionică.

Datorită slabei puteri de penetrație, acțiunea biologică este concentrată în jurul depozitării substanțelor radioactive, în jurul aerului sau prafului radioactiv inhalat sau ingerat sub o formă oarecare în organismul omului.

Aceste radiații nu constituie un pericol pentru calea externă, ele netrecînd prin hainele obișnuite, fiind în schimb foarte periculoase în cazul inhalării sau ingerării de substanțe radioactive, dînd leziuni interne.

Reamintim că neutronii sînt particule fără sarcină electrică care au în schimb o masă ceva mai mare ca a protonului, fiind luată totuși ca o unitate. Neutronii produc și ei ionizare însă în mod indirect.

Trebuie să menționăm că neutronii rapizi au o energie cuprinsă între 20 MeV—10 MeV, iar neutronii de mare energie

*) Vezi Revista de Chimie, nr. 4/1956: „Efectele substanțelor radioactive și ale radiațiilor ionizante asupra organismului de Conf. I. Drimuș și ing. J. Camil.

au energii cuprinse între 10 MeV—500 MeV. Aceşti neutroni în ciocnirea lor cu atomii imprimă acestora din urmă o viteză suficientă pentru ca ei să ionizeze.

Neutronii au o putere mare de pătrundere; în ţesutul biologic străbat destul de mult pînă sînt absorbiţi. Ei sînt însă uşor opriţi, spre deosebire de razele γ, de unele substanţe uşoare ca: parafina, grafitul şi de unele substanţe dense, ca plumbul.

Neutronii rapizi pătrunşi în ţesutul biologic, se ciocnesc cu protonii din compoziţia ţesuturilor umede din corp, cărora le cedează o parte din energia lor şi în felul acesta ionizează ţesuturile din jur.

Ca sursă de neutroni remarcăm atît reactorii nucleari, cît şi cilclotronii. De asemenea, se pot obţine neutroni prin bombardarea nucleelor a diferite elemente cu particule α. Un exemplu concret îl constituie obţinerea neutronilor prin bombardarea unei plăci de beriliu cu particule α emise de poloniu (experienţa lui Bothe şi Becker):

$$\underset{4}{^{9}Be} + \underset{2}{^{4}He} \rightarrow \underset{6}{^{12}C} + \underset{0}{^{1}n}$$

Neutronii neavînd sarcină electrică pot pătrunde în nucleele diferitelor elemente, ca să dea naştere la noi radiaţii (radioactivitatea artificială). Ca exemplu putem da transmutarea aluminiului în sodiu reactiv:

$$\underset{13}{^{27}Al} + \underset{0}{^{1}n} \rightarrow \underset{11}{^{24}Na} + \underset{2}{^{4}He}\ (\alpha)$$

Neutronii mai pot fi produşi prin dezintegrarea radiului, poloniului, antimoniului 124 şi beriliului radioactiv.

După cum s-a văzut mai sus, efectul nociv al neutronilor se poate limita la iradiaţii locale sau iradierea pe cale externă a întregului corp.

2. Unităţi de măsură, doze şi intensităţi maxime admisibile

Pentru a se putea lua toate măsurile de protecţie la locurile unde se lucrează cu substanţe radioactive sau cu radioizotopi, trebuie

Fig. 1

în prealabil să se cunoască care sînt dozele admisibile permise de radiaţii. Dozele de radiaţii sînt măsurate în diferite unităţi de măsură. Unitatea de măsură care stă la baza tuturor celorlalte unităţi de măsură o constituie Roentgenul (r).

Tabela 1

Unităţi de măsurare a radiaţiilor

Denumirea unităţii de măsură	Cantităţi corepunzătoare
1 Curie (*Cu*)	— Cantitatea de materie radioactivă ce dă naştere la $3{,}7 \cdot 10^{-10}$ dezintegrări pe secun dă.
1 roentgen (r)	— Produce într-un cm^3 aer la 0°C şi 760 mm/Hg o unitate electrostatică de electricitate de fiecare semn. — Produce într-un cm^3 aer $2{,}1 \cdot 10^9$ perechi ioni. — Corespunde unei absorbţii de 83 ergi/g aer. — Corespunde unei absorbţii de 93 ergi/g ţesut sau de apă. — Corespunde cu $5.24.10^7$ MeV/g sau $6.77.10^4$ MeV/cm^3.
Factor K	— Dă doza în r/h la 1 cm distanţă în aer — Raze γ emise la 1 cm de 1 m*Cu* (10^{-3} *Cu*) de materie radioactivă.
1 roentgen echivalent fizic	— Cantitatea de energie eliberată în apă sau ţesut de 1 r raze X, γ.
1 rep	— $^{0}_{1}e$, $^{1}_{1}H$, $^{1}_{0}n$ = 93 ergi/g ţesut.
1 rem	— Cantitatea radiată absorbită în ţesut ce are echivalent biologic produs de 1 r raze X sau γ.
	— Cantitatea de 30 mr/h = 30 rem/h — Cantitatea de 1,5 rep/h $^{1}_{0}n$ ra pizi = 15rem — Cantitatea de $3500\,^{1}_{0}n$ lenţi = 15 rem/h } Total 60 rem/h
1 rep	— Cantitatea de $\frac{93 \text{ ergi}}{1 \text{ g ţesut}} = 1$ rep
1 rad	— Corespunde unei absorbţii de 100 r peg
Unitatea υ	— Pentru raze X este cantitatea de energie eliberată de 1,08 r în apă.
Unitatea *n*	— Doza de neutroni ce produce în apă o cantitate de radiaţii corpusculare ce corespunde la 1 rep.
eV	— Doza de neutroni ce produce într-o cameră de ionizare „Victoreen" 100 r, acelaşi număr de ionizare ca 1 r raze X; este egal uneori cu 25 V.
Me V	— Variaţia de energie a unui electron cînd parcurge tensiunea electrică de un volt, sau $1{,}602\ 10^{-19}$ Joule. — Adică 10^{-6} V.

Aprecierea dozelor de radiaţii în unităţile de măsurare, se poate face din tabela 1.

Măsurarea dozei de radiaţii se face cu ajutorul diferitelor aparte la baza cărora stau ca principiu fundamental camerele de ionizare. În fig. 1 se arată modul cum se face controlul dozimetric al mîinilor cu ajutorul unui astfel de aparat.

La unul din congresele internaţionale s-au fixat dozele maxime admisibile pentru fiecare radiaţie în parte, astfel:

Pentru razele X şi γ:

1. Cînd corpul este expus un timp nelimitat radiaţiilor ce au o energie inferioară de 3 MeV,

doza maximă de radiații primită pe suprafața corpului nu poate depăși 0,5 r pe săptămînă. Această doză corespunde întregului corp la 0,3 r (radiații γ și X) pe săptămînă, măsurat în ore.

2. Pentru mîini, doza maximă admisă a fost fixată la 1,5 r pe săptămînă pentru stratul bazal al epidermei, la o adîncime corespunzătoare unei filtrări de 7 mg/cm².

3. În această secțiune, intensitatea maximă admisă de raze trebuie să fie de 0,5 r divizate pe numărul de secunde pe săptămînă de lucru (40 ore) ceea ce face ca să fie egală cu $0{,}35 \cdot 10^{-5}$ r/s.

Pentru razele β :

1. Ca și la razele X și γ, doza maximă admisibilă a fost fixată la 0,5 r pe săptămînă, doză care corespunde expunerii întregului corp la 0,5 rep β pe săptămînă, măsurată în corp echivalent cu 0,3 rep în aer pe săptămînă.

2. Pentru mîini, doza maximă este de 1,5 rep, pe săptămînă în stratul bazal al epidermiei pînă la o adîncime corespunzătoare unui filtraj de 7 mg/cm².

3. În această secțiune intensitatea maximă este fixată la 0,5 rep raportată la numărul de secunde pe săptămăna de lucru.

Pentru razele α :

1. Doza maximă admisibilă primită la suprafața corpului fără mîini, trebuie să fie de maximum 0,05 rep pe săptămînă.

2. Pentru mîini, doza maximă admisibilă nu trebuie să depășească 0,15 rep pe săptămînă pentru stratul bazal al epidermei la o adîncime care corespunde la un filtraj de 7 mg/cm².

3. Doza maximă admisibilă pentru particulele α ce pătrund în corp este de 0,01 rep pe săptămînă.

Pentru radon (Rn) :

În atmosfera locurilor, concentrația admisibilă în aer trebuie să fie de maximum $0{,}5.10^{-10}$ *Cu*/litru.

Pentru radiu :

1. În corp, doza maximă admisibilă de radiu ce poate fi tolerată este de 0,1 μg.

2. În aerul care este respirat timp de 48 ore de un muncitor, concentrația de 10^{-12} *Cu*/l de Rn indică prezența unei cantități exagerate de radiu în corp.

În tabela 2 se arată expunerea maximă posibilă în funcție de fluxul corespunzător la 60 mrem/zi intern; în tabela 3 se arată expunerea maximă posibilă pentru personal din surse exterioare.

Comisia internațională de protecție radiologică a stabilit dozele admisibile de iradiere externă și internă, ținînd seama de organele sensibile și, în cazul unei expuneri a corpului întreg.

a) Pentru ochi și organele hematopoetice la 0,3 r/săptămînă.

b) Pentru stratul bazal al epidermei, la 0,6 r/săptămînă.

De asemenea, a stabilit doza de absorbție în radoni/săptămînă pentru fiecare organ sau

Tabela 2

Tipul razelor	Cantitatea maximă
X și γ	$1500/C$ fotoni cm²/s
β	$1600/SP$ beta cm²/s
$\frac{1}{0}n$ rapizi	$20/D$ cm²/s
α intern	$80/SP$ cm²/s

S — ionizarea specifică a aerului; *P* — masa de țesut raportată la aer; *D* — constantă; *C* — constantă

Tabela 3

Tipul razelor	Expunerea posibilă
γ	60 mr/zi ... 300mr/săptămînă
β	60 mrep/zi ... 300mr/săptămînă
$\frac{1}{0}n$ lenți	1750 $\frac{1}{0}n$ cm²/s 8/h
$\frac{1}{0}n$ rapizi	66 $\frac{1}{0}n$ cm²/s 8/h
Pentru mîini și brațe	1,5 rep/săptămînă

țesut sensibil la o adîncime dată, în cazul expunerii a corpului la raze X, cu o energie în fotoni mai mică de 3 MeV, ca fiind numeric egală cu doza de r în aceleași organe sau țesuturi.

Expunerea la alte tipuri de energii oarecare nu trebuie să fie mai mare ca aceea a unei expuneri la razele X pînă la 250 kW în condiții comparabile.

Dozele admisibile pentru organele sensibile/săptămînă în cazul expunerii corpului radiațiilor ionizante de diferite tipuri vor fi :

a) de 0,3 rem/săptămînă în organele hematopoetice;

b) 0,6 rem/săptămînă în stratul bazal al epidermei;

c) pentru o radiere electromecanică ce se apropie sau trece de 3 MeV în cazul expunerii corpului întreg, trebuie ca doza măsurată în aer să nu treacă de 300 mr.

d) Pentru o iradiere de foarte slabă putere de pătrundere (grosimea jumătății de absorbție fiind inferioară la 1 mm de apă) în caz de expunere a corpului întreg, pentru piele se fixează la 1500 mr/săptămînă, pentru cele cristaline la 300 mr/săptămînă.

In cazul unei radiații locale :

a) Pentru mîini, coate, picioare și clavicule se fixează la 1500 mr/săptămînă, în piele și în țesuturile mai adînci o doză inferioară.

b) Pentru cap şi gît se fixează la 1500 mr/săptămînă, în piele; 300 mr/săptămînă, în cristalin şi mai puţin de 1500 mr/săptămînă, în ţesuturile mai adînci.

Pentru celelalte ţesuturi şi organe, eficacitatea biologică relativă va fi egală cu doza admisibilă exprimabilă în radoni (rad).

Pentru iradierea internă doza maximă admisibilă în corp pentru radiu a fost fixată la 0,1 μ *Cu*, iar pentru ceilalţi radioizotopi s-a fixat la doza biologică mijlocie ce echivalează cu 0,3 radoni/săptămînă.

În cazul radierii externe prin raze X şi γ ce nu au o energie mai mare de 3 MeV, doza maximă admisibilă a fost fixată la 0,3 radoni/săptămînă.

În cazul neutronilor pe cale externă, nivelul maxim admisibil pentru energiile ce sînt cuprinse între 0,025 eV (energia corespunzătoare a neutronilor termici) şi 10 MeV (energia corespunzătoare a neutronilor rapizi), poate fi exprimat fie în termen de energia absorbită pe săptămînă de un strat de 2 cm de la suprafaţa ţesutului, fie sub formă de flux neutronic.

În primul caz s-a fixat 30 mrad/săptămînă, în al doilea caz de la 2 000 neutroni pe cm^2/s; pentru neutroni termici pînă la 30 neutroni pe cm^2/s, în cazul neutronilor rapizi.

În ceea ce priveşte nivelul permis de contaminare pentru personal şi îmbrăcămintea acestuia, s-au fixat maxime admisibile după tipul de contaminare, aşa cum se vede în tabela 4. Din această tabelă se constată că nivelul permisibil pentru contaminare pentru personal şi haine este în funcţie de suprafaţa pielii expuse, de natura materialului precum şi de natura radiaţiilor.

În tabela 5 se poate vedea doza maximă admisă de Comisia pentru protecţia contra radiaţiilor (1950).

Congresul Internaţional al radiologilor de la Londra din 1950 a acceptat concentraţiile stabilite în U.R.S.S. pentru diferite elemente, după cum se arată un extras în tabela 6.

Tabela 4

Felul suprafeţei	Tipul de contaminare	Doza maximă admisă
Pielea capului	oricare	oricare cantitate trebuie raportată medicului
Pielea mîinilor	α (cînd nu s-au spălat imediat)	mai mult de 500 scintilaţii (1′ — 100′/cm^2)
Ghetele personalului	α,β,γ	mai mult de 500 scintilaţii (1′ — 100′/cm^2)
Ghetele ce nu pot părăsi locul de muncă	α, β,γ	mai mult de 500 scintilaţii 10 000 pentru exterior; 1 000 pentru interior,
Hainele	α,β,γ	mai mult de 500 scintilaţii (1′ — 100′/cm^2)
Hainele de protecţie	β,γ	mai mult de 1000 scint. (1′ — 100′/cm^2)

Tabela 5

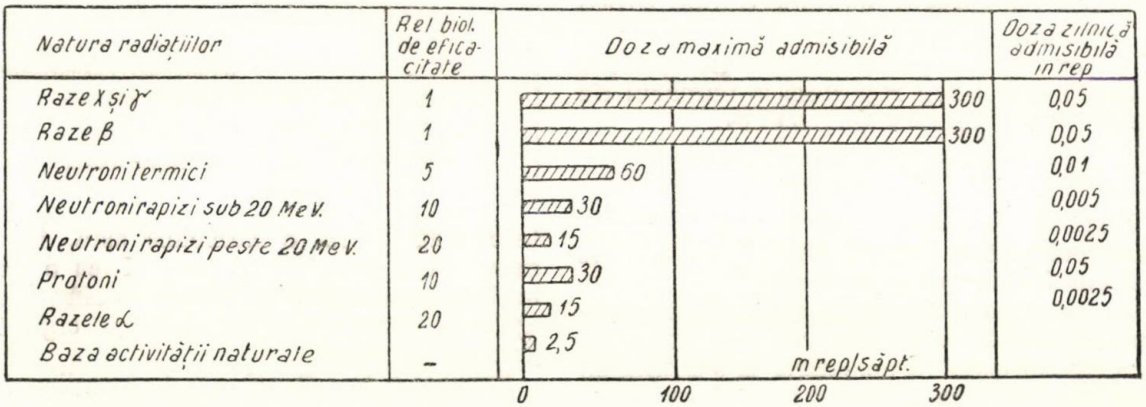


Tabela 6

Element	Concentraţia la limită pentru apă, în *Cu*/l	Normele recomandate de Congres
$^{2\text{-}6}Ra$	$5 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-11}$
^{131}J	$0{,}5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$
^{60}Co	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$
^{32}P	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
^{24}Na	$1 \cdot 10^{-5}$	$0{,}8 \cdot 10^{-5}$
$^{90}Sr - ^{90}Y$	$1 \cdot 10^{-9}$	$0{,}8 \cdot 10^{-9}$

În tabela 7 sînt indicate concentraţiile de substanţe radioactive admise la limită în aerul încăperilor de lucru şi în apa bazinelor descoperite.

3. Protecția contra radiațiilor în locul de muncă

Dozele maxime admisibile au fost fixate pentru: piele, organele hematopoetice, glande, (evitîndu-se atingerea fertilității) și ochii, pentru evitarea cataractei. Cum la lucrul cu razele X, cu substanțe radioactive și cu izotopi radioactivi, energia radiațiilor ionizante este mult superioară dozelor permisibile, trebuie să se ia măsuri de protecție specială care să reducă energia lor sub doza maximă admisibilă.

Astfel s-au luat măsuri de protecție contra:

1. Razelor X produse sub o tensiune egală sau superioară la 2 000 000 V sau contra radiațiilor β și γ.
2. Particulelor grele, de exemplu neutroni și protoni.
3. Protonii pentru evacuarea deșeurilor și reziduurilor radioactive și manipularea izotopilor.

Deci măsurile de protecție se referă la protecția muncitorilor contra surselor exterioare de iradiere și a absorbției de substanțe radioactive pe cale internă.

Contra surselor exterioare de iradiere se folosește un strat protector (un blindaj) a cărui grosime și natură va diferi după natura radioizotopilor. Astfel, pentru razele X și γ se vor folosi blindaje din plumb a căror dimensiuni sînt în funcție de intensitatea radiațiilor. S-a căutat înlocuirea plumbului prin diferite materiale; astfel în tabelele 8 și 9 sînt indicate grosimile necesare a unor materiale utilizate pentru protecția contra razelor X și γ, în comparație cu plumbul*).

*) Vezi Revista de Chimie nr. 4/1956

Ca măsuri de protecție contra radiațiilor ionizante pentru micșorarea puterii de pătrundere în construcții, se utilizează diferite materiale a căror grosime echivalentă în plumb pentru raze X și raze γ de radiu se pot vedea în tabela 9.

După cum se poate constata din această tabelă, grosimea materialului utilizat este în funcție de natura materialului și de densitatea lui. Pentru protecția contra razelor β se folosesc ecrane reglabile din sticlă de plumb sau material

Tabela 7

Element	Conc. limită Cu/l		Element	Conc. limită Cu/l	
	aer	apă		aer	apă
^{226}Ra	$1 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$^{137}Cd - ^{137}Ba$	$5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-7}$
^{222}Rn	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$^{95}Zr - ^{95}Ni$	$5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-7}$
$^{90}Sr - ^{90}Y$	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-9}$	^{110}Ag	$5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-6}$
^{131}J	$5 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-9}$	^{14}C	$5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-6}$
^{89}Sr	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-8}$	^{56}Mn	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-6}$
^{45}Ca	$5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-8}$	^{35}S	$5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$^{140}Ba - ^{140}La$	$5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-8}$	^{24}Na	$5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$
^{32}P	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-7}$			

Tabela 8

Energia razelor în MeV	Factorul de reducere a dozei	Grosimea în cm a blindajelor de protecție			
		Apă	Beton	Fier	Plumb
1	2	16,7	8,1	2,49	1,4
3		27,6	13,4	13,4	2,15
0,7	10	40,5	17,2	6,1	2,5
1		48,6	23,6	7,22	4,23
3		82,8	40,3	11,11	6,88
0,7	100	73,6	33	11.4	5,1
1		89,5	43,4	13,31	8,11
3		155	75,5	21	13,27
0,7	1 000	104	48,2	16,2	7,9
1		128	62,2	19,1	11,9
3		224	109	30,4	19,5
1	1 000 000	239	116	35,6	23,1
3		423	206	57,7	32,3

Tabela 9

Natura materialului	Densitatea mijlocie	Grosimea în plumb	Grosimea echivalentă a materialului. Razele X produse la o tensiune de			Raza γ din radiu
			150 kV	300 kV	400 kV	
	d	mm	mm	mm	mm	mm
Fier	7,9	1	11	12	11	2,5
		3	37	28	23	7
		6		48	38	12
		10		75	55	19
Beton de barită: 2 părți $BaSO_4$ granule, 2 părți $BaSO_4$ fin, 1 parte ciment	3,2	1	10	14	13	5
		3	35	40	35	15
		6		70	65	28
		10		120	100	45
Beton: 2 părți pietriș, 2 părți nisip, 1 parte ciment	2,2	1	85	60	50	8
		3	230	125	100	22
		6		210	150	40
		10		300	220	65
Cărămidă	1,9	1	110	85	80	11
		3	280	170	140	28
		6		280	210	50
		10		400	300	80
Sgură de cocs	1,2	1	140	120	110	16
		3	350	240	200	43
		6		380	300	75
		10		550	400	115

din polivinil, sau plăci subțiri de metal, deoarece se știe că aceste raze sînt oprite de plăci de metal de cîțiva milimetri.

În fig. 2 se pot vedea chimiști efectuînd lucrări din spatele unui ecran de protecție.

Ecranele vor avea o marcă vizibilă cu indicarea grosimilor echivalentă în plumb și a cărei tensiune la aceasta echivalență a fost determinată.

Pentru protecția oamenilor la manipularea substanțelor radioactive în reactoare și laboratoare industriale s-au confecționat brațe mecanice care se pot mînui de la distanță, oamenii fiind protejați de paravan sau ziduri protectoare. În fig. 3 se arată mînuirea brațelor mecanice a unei celule blindate. În fig. 4 se vede un braț mecanic cu părțile sale componente. Cu aceste brațe mecanice se pot executa lucrări de precizie.

Pentru protecția individuală a omului s-au luat măsuri de precauție care depind de felul lucrului ce-l are de executat. Astfel, în laboratorul de radiochimie se lucrează în costume de protecție, iar respirația lucrătorului se face din butelia de oxigen.

Pentru efectuarea unor lucrări mai puțin primejdioase se folosesc halate, șorțuri și mănuși de cauciuc, lucrul efectuîndu-se din spatele unui ecran protector sau din spatele unei boxe cu mîneci, ca în fig. 5.

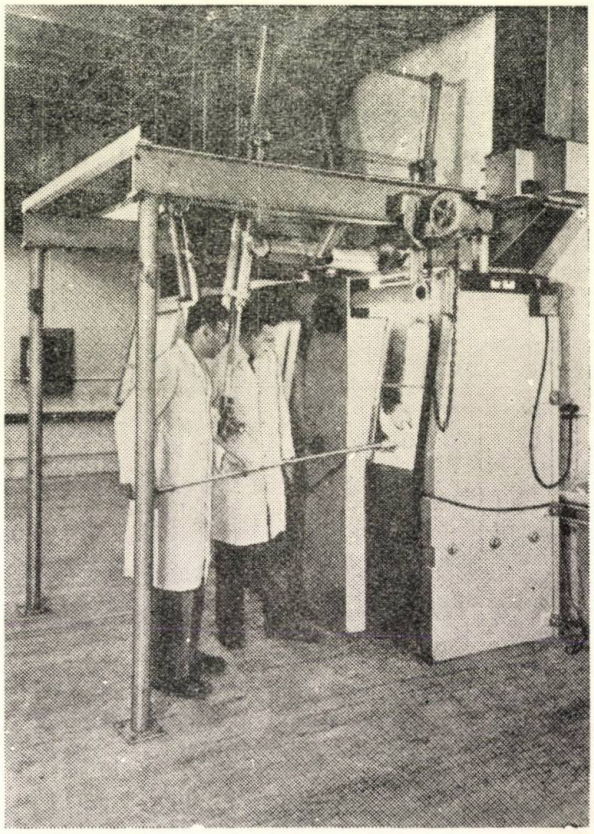


Fig. 2

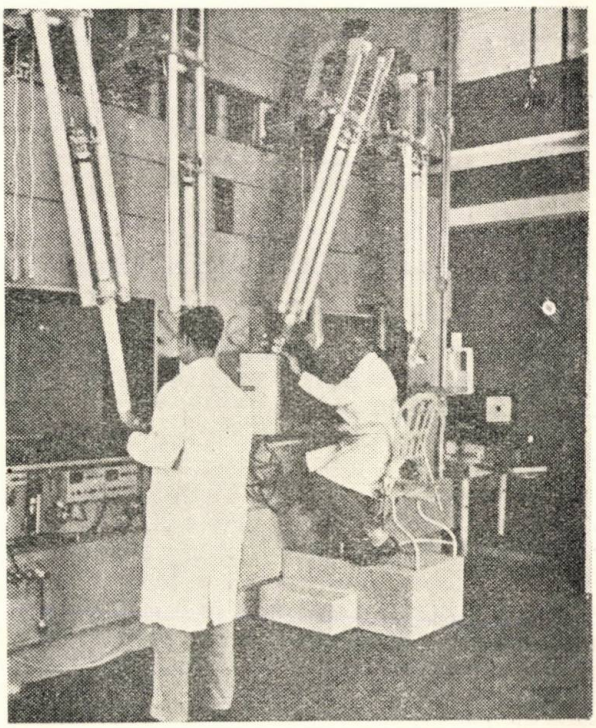


Fig. 3

Pentru evitarea inhalării sau ingerării de substanțe radioactive lichide sau gazoase se folosesc pipete mecanice ce pot fi manipulate de la distanță ca cele din fig. 6.

Pentru evitarea inhalării aerului radioactiv,

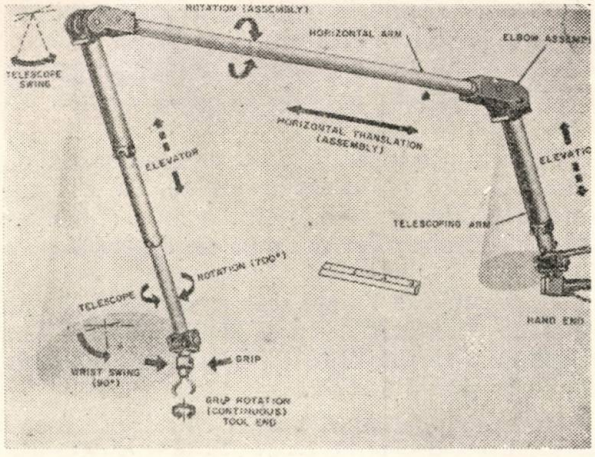


Fig. 4

se utilizează instalații de ventilare. Pentru protecția aerului se folosesc boxe ermetic închise cu sistem de aerisire închisă, aerul infectat fiind curățat prin filtre speciale. În aceste boxe se menține o depresiune de 5,50 mm col apă, pentru evitarea scurgerii. Aerul infectat după ce a fost trecut prin filtre umede și uscate, este aruncat apoi în straturile înalte ale atmosferei prin turnurile de protecție care au o înălțime de peste 100 m (fig. 7.).

In minele de uraniu se iau măsuri de protecție speciale pentru evitarea inhalării prafu-

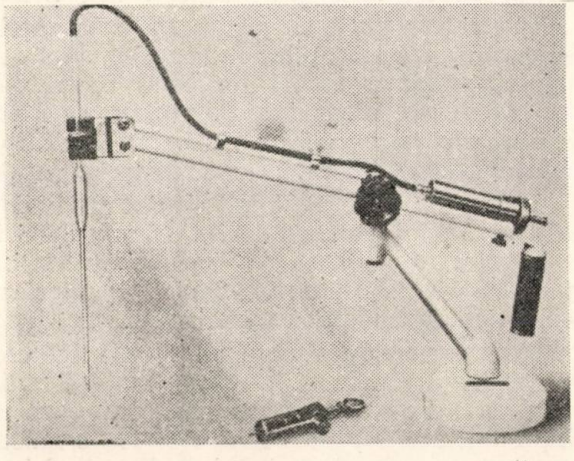


Fig. 6

lui radioactiv, măsurile de protecție pentru iradiația externă trecînd pe planul al doilea.

Radonul și derivații săi emanați în minele de uraniu sînt foarte periculoși pentru sănătatea minierilor, deoarece prin bombardarea epiteliului bronchiilor cu particule α ce le emană, pot forma cancer țesutului pulmonar. Pentru a ilustra acest fapt este suficient să arătăm că într-o statistică făcută de Lange, rezultă că la minele din Schnerberg, 65 din 100 de decedați, au decedat datorită cancerului. Dar pe lîngă cancer s-a constatat și apariția tubercu-

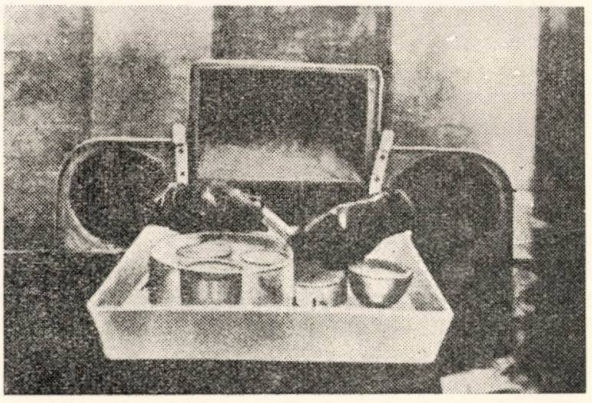


Fig. 5

lozei, silicozei, emfizemurilor și a bronșitelor care au mărit numărul deceselor.

Un pericol în mine îl constituie și apa care uneori este utilizată pentru alimentarea cio-

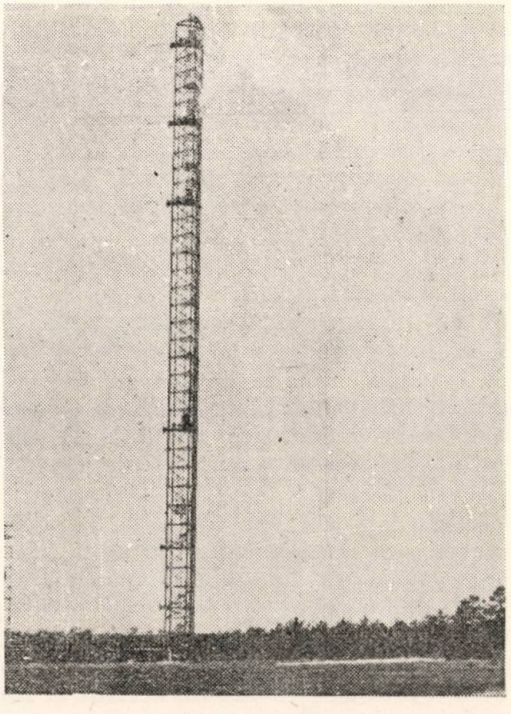


Fig. 7

canelor pneumatice. Această apă este contaminată atît datorită prafului, cît și radonului ce se dizolvă în ea, în special în locurile unde concentrația lui este mare. Acestui pericol i se mai adaugă și prafurile de cobalt, nichel, crom

și arsen, cărora li se atribuie și efecte lacrimogene.

De aceea Comisia internațională a admis concentrația maximă de radon în atmosferă de cel mult 10^{-6} μCu.

La perforarea rocei va trebui să se țină seama de evitarea formării prafului, utilizîndu-se: *tăișuri în straturi, exercitarea unei presiuni pe tăiuș și îndepărtarea rămășițelor de pe tăiuș de la forare.*

Prin utilizarea metodelor de mai sus, se suprimă formarea prafurilor chiar de la început. În general, praful de orice natură din minele de uraniu este vătămător atunci cînd este inhalat. Se consideră că praful care conține siliciu liber — chiar atunci cînd dimensiunea particulelor este mai mică decît 5 microni — este foarte vătămător. *De aceea, evitarea formării și circulației prafului de minereu de uraniu în mine, galerii și cariere, constituie probleme de securitate foarte importante pentru care trebuie să se ia măsuri speciale.*

Aparatele manuale de perforare sînt astfel construite ca să reducă la minimum formarea prafului și reducerea efortului fizic ce ar mări ritmul respirației.

La aceste măsuri se mai adaugă interzicerea utilizării apei din mină, ce conține radon, în operațiile de alimentare a pulverizatoarelor și perforatoarelor, înainte de a fi fost curățată de radon în instalațiile speciale de eliminarea radonului din apă.

De asemenea, se crează puțuri de intrare a aerului departe de grămezile de minereu, care se prelungesc prin cămine de cărămidă sau de lemn spre a îndepărta cît mai mult posibil priza de aer contaminat de suprafața solului.

Aerisirea are, de asemenea, un rol foarte important ea făcîndu-se prin ventilație și filtrare, umedă sau uscată.

Tot ca măsură de precauție, minierii vor lucra în mod obligatoriu în costume de protecție speciale.

La fabricarea compușilor luminescenți se cere, de asemenea, purificarea aerului la intervale regulate prin procedee umede și eficace. Curățirea se va efectua și asupra pieselor mașinilor, susceptibile de a fi contaminate. Deoarece la fabricarea compușilor luminescenți, contaminarea mîinilor, hainelor și părților descoperite ale lucrătorilor se efectuează mai repede datorită spațiului închis în care lucrează, oamenii vor lucra în costume de protecție. Și aici se iau măsuri speciale de aerisire și filtrare a aerului, prin diferite metode.

În laboratoarele de radiochimie și alte localuri în care se utilizează surse radioactive, manipularea surselor radioactive lipsite de capsulă de protecție se face în mod obligatoriu cu mănușile.

Îmbrăcămintea, în cazul cînd nu se utilizează costume de protecție este formată din halate sau șorțuri de protecție impermeabile, fără buzunare. Ele trebuie să fie ușor lavabile. Se interzice cu desăvîrșire părăsirea locului de muncă cu această îmbrăcăminte, care trebuie lăsată la vestiarul special. Pentru eliminarea urmelor de contaminare se spală cu apă caldă și săpun. În cazurile rebele, se poate aplica cu grijă pe zonele contaminate o pastă de bioxid de titan sau să se spele cu o soluție saturată de permanganat de potasiu, clătind apoi cu o soluție de bisulfit de sodiu 5%.

Pentru decontaminarea vaselor ce au conținut lichide radioactive cu 10 mCu/litru se utilizează două metode mai uzuale: prima cu soluții chimice, iar a doua cu ajutorul aburilor.

În primul caz vasele sînt spălate întîi cu apă, apoi cu acid azotic, după aceea cu acid citric, după care sînt spălate cu o soluție de hidroxid de sodiu și acid tartric.

Decontaminarea cu soluții chimice se face într-un interval de circa 4—5 zile, iar decontaminarea, prin utilizarea aburilor — se face într-un interval de 3 zile. Atît în primul caz, cît și în al doilea caz intensitatea radiației coboară la 0,05 r/h, ceea ce este sub doza maximă admisibilă.

În laborator se interzice cu desăvîrșire păstrarea de substanțe radioactive chiar dacă se găsesc în cofretele lor, acestea trebuie să fie depozitate în camera blindată, special construită pentru păstrarea lor. De asemenea, se interzice acumularea de ustensile și obiecte inutile și care nu sînt utilizate imediat.

Transportul substanțelor radioactive și a radioizotopilor necesită măsuri speciale de protecție, indiferent dacă acest transport este poștal, rutier, feroviar, maritim sau aerian.

Pentru transport și păstrarea substanțelor radioactive și a izotopilor radioactivi, s-au confecționat diferite tipuri de cutii păstrătoare din plumb sau căptușite cu plumb, ce diferă după starea de agregare a substanței și tipul radiațiilor emise de ea.

În transporturile rutiere, nivelul radierii în locul scaunului conductorului sau în locurile pasagerilor nu trebuie să depășească 100 mr în 8 ore sau 12 mr/h. În punctele exterioare vehiculului, nivelul trebuie să fie sub 200 mr/h.

Pentru securitatea oamenilor care lucrează cu substanțe radioactive sau cu izotopi radioactivi, sau a oamenilor care pot fi în raza radiațiilor ionizante, s-au luat o serie de măsuri pentru a se evita îmbolnăvirea lor. Astfel, se interzice cu desăvîrșire angajarea persoanelor sub 18 ani și a femeilor peste 45 de ani. Personalul nu trebuie să prezinte nici un fel de afecțiune cronică, răni, sgîrieturi etc. Numărul de globule roșii și albe trebuie să fie cel normal al unui om perfect sănătos. Ziua de lucru a fost fixată la 6 ore (în U. R. S. S.) iar Comisia

Internațională recomandă săptămîna de 5 zile a 35 ore. Muncitorii vor avea un concediu de cel puțin 4 săptămîni pe an și o alimentație superioară celorlalți muncitori din alte sectoare de muncă.

La locurile de muncă ei sînt obligați să aibă asupra lor fotodozimetre de mînă sau dozimetre de buzunar cu ajutorul cărora vor controla din timp în timp intensitatea radiației. Orice depășire va fi anunțată de urgență, pentru a se lua măsurile necesare.

Preluarea lucrului nu se poate face decît în prezența supraveghetorului, după ce în prealabil s-a făcut muncitorului controlul medical obligatoriu. Avizul medicului este hotărîtor pentru preluarea lucrului.

Persoana special însărcinată cu controlul și securitatea trebuie să fie calificată tehnic și științific, pregătită prin cursuri speciale.

Muncitorii, înainte de a fi repartizați la locurile de muncă (cei acceptați de medic în urma controlului medical), vor urma un curs scurt în care li se vor prelucra regulile de securitatea muncii și pericolul la care se expun în cazul nerespectării acestora.

Numai prin respectarea strictă a regulilor de protecție și securitate, date de către Comisia Internațională pentru protecția contra radiațiilor, în 1950, se va asigura viața oamenilor și evita accidentele în întreprinderi, uzine, laboratoare, etc, care utilizează substanțe radioactive sau radioizotopi.

Bibliografie

[1] *Kahan Th.* și *Magnau Cl.*: L'énergie atomique et ses applications, Paris, 1955.

[2] *Letavet A. A.*: Igiena muncii în lucrările cu radiațiile ionizante. Raport nr. 8/p/689 ținut la Conferința internațională pentru utilizările pașnice ale energiei atomice Geneva, 1955.

[3] *Genaud P.*: Protecția împotriva elementelor radioactive Paris, 1950, Moscova 1954.

[4] *Bacq* și *Alexander P.*: Principes de radiologie, 1950.

[5] * * *: Atoms for Peace, Geneva, 1955.

[6] *Drimus I.* și *Camil J.*: Efectele substanțelor radioactive și ale radiațiilor ionizante asupra organismului, Revista de Chimie nr. 4/56.

[7] * * *: Recomandările Comisiei Internaționale de Protecție Radiologică. British Journal of Radiology, mai, 1955.

[8] * * *: Selected reference material on atomic energy, vol. III și VI, Londra, 1955.

[9] * * *: Aplicațiile pașnice ale energiei atomice Academia R.P.R., București 1955.

[10] * * *: Diferite materiale prezentate pentru utilizarea în scopuri pașnice a energiei atomice, Geneva, august 1955.

CRONICĂ

— În cursul lunii decembrie 1956 a avut loc la Paris în Casa Chimiei, o expoziție privind utilizarea siliconilor în industrie.

*

— Cel de al XIII-lea Congres al Societății de Chimie americane va avea loc la Miami, între 7 și 12 aprilie 1957.

*

— Al IV-lea congres FATIPEC 1957 va avea loc la Lucerna, între 23 și 27 septembrie 1957. Acest congres se va axa pe tema: Chimia și tehnologia cîtorva lianți moderni pentru lacuri pe bază de rășini sintetice, iar referatele se vor prezenta în cadrul a trei secțiuni: rășini poliesterice, rășini epoxilice și rășini de polimerizare.

*

— A XIX-a reuniune a Comitetului Internațional de Termodinamică și Cinetică Electrochimică va avea loc la Bruxelles între 16 și 25 iulie 1957. Cu același prilej va avea loc și un simpoziom privind metodele electrochimice moderne de analiză.

*

— Al IV-lea Congres Internațional 1957 privind lupta împotriva dăunătorilor plantelor va avea loc la Hamburg între 8 și 15 septembrie 1957.

*

— Între 10 și 11 aprilie 1957 va avea loc la Bad Pyrmont un simpoziom închinat maselor plastice. Cu acest prilej se vor prezenta următoarele referate generale:

— Energia atomică, importanța sa economică și generală (Prof. W. Gerlach)

— Petrochimia și industria maselor plastice (Prof. K. Winnacker).

— Automatizarea în fabricarea maselor plastice (Prof. Dolezalek).

— Polimerizarea dirijată cu ajutorul radiațiilor de înaltă energie (Prof. M. Magat).

În afara acestor referate generale se vor mai prezenta și referate de specialitate în cadrul următoarelor secții:

— fizică, chimie și standardizare;

— presare prin compresie sau prin injecție;

— presare prin extindere și alte procedee de fabricare a rășinilor termoplastice;

— lipirea maselor plastice și alte procedee de asamblare;

— noi procedee de lucru ale maselor plastice.

*

La Leipzig are loc între 3 și 14 martie 1957 un tîrg de mostre de primăvară, destinat tehnicii.

*

Al II-lea tîrg internațional de la Copenhaga are loc între 5 și 13 martie 1957. Cu acest prilej s-a organizat o secțiune separată pentru produsele chimice, masele plastice și fibrele sintetice.

*

A XIII-a Conferință anuală însoțită de o expoziție este organizată la Saint-Loius de către Asociația Națională a inginerilor din domeniul coroziunii (N.A.C.E.) în perioada 11—13 martie 1957.

*

A II-a expoziție internațională atomică și al II-lea Congres nuclear au loc între 11 și 15 martie 1957 la Filadelfia.

*

La Belgrad va avea loc între 5 și 10 iunie 1957 a XI-a sesiune parțială a Conferinței Mondiale de Energie. Această sesiune va fi axată pe tema: energia ca factor de dezvoltare în țările mai puțin dezvotate.

TITRĂRI PRIN FORMARE DE COMBINAŢII COMPLEXE (COMPLEXOMETRICE) CU PRIVIRE SPECIALĂ ASUPRA CHELATOMETRIEI

Prof. C. LITEANU şi chim. T. BRAUN
Universitatea V. Babeş – Cluj Institutul de fizică atomică

DUPĂ cum arată şi denumirea, într-o titrare complexometrică se dozează un element sau o substanţă, folosind o reacţie cu formarea unei combinaţii complexe. Se pot astfel doza iodurile folosind următoarea reacţie: $4J^- + Hg^{2+} \rightleftarrows [HgJ_4]^{2-}$, cianurile alcaline folosind următoarea reacţie: $2\ CN^- + Ag^+ \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^-$ şi altele.

Uneori complexul format cuprinde una sau mai multe grupări ciclice (inclusiv metalul formator de complex). Asemenea combinaţii complexe se mai numesc şi „chelate". Metodele complexometrice de titrare care folosesc formarea combinaţiilor chelate, au căpătat în ultima vreme o mare răspîndire şi se numesc uneori titrări chelatometrice, fiind evident un caz particular al titrimetriei complexometrice.

Să considerăm că într-o titrare are loc următoarea reacţie generală cu formare de complex:

$$Me^{p+} + nA^{m-} \rightleftarrows [MeA_n]^{(nm-p)-} \qquad (A)$$

Această reacţie se poate folosi atît pentru dozarea metalului Me^{p+} cu soluţia adendului A^{m-}, cît şi pentru dozarea adendului A^{m-} cu soluţia sării metalului Me^{p+}.

Problema fundamentală care se pune în titrimetrie (volumetrie) este aceea a determinării volumului de soluţie care conţine cantitatea de reactiv (Me^{p+} sau A^{m-}) corespunzătoare raportului de combinare cu substanţa care se dozează (A^{m-} sau Me^{p+}). Acest volum de soluţie se numeşte volum de echivalenţă, iar stadiul titrării în care s-a adăugat acest volum de soluţie se numeşte punct de echivalenţă.

Dacă luăm în considerare o anumită proprietate a soluţiei (pH, potenţial, $pMe = -\log [Me^{p+}]$, conductivitate, indice de refracţie, etc) care evident variază odată cu adaosul reactivului, atunci la punctul de echivalenţă această proprietate se numeşte pH de echivalenţă, potenţial de echivalenţă, etc, în general deci „proprietate" de echivalenţă. De fapt în titrimetrie această „proprietate" de echivalenţă se determină şi apoi volumul de echivalenţă.

Este cît se poate de evident că precizia metodei este în directă legătură cu precizia de determinare a „proprietăţii" de echivalenţă.

Dependenţa unei anumite proprietăţi P a soluţiei de volumul soluţiei de reactiv adăugat V se poate exprima în mod cu totul general prin relaţia: $P = \varphi(V)$. Forma funcţiei φ depinde de tipul reacţiei care are loc. Reprezentarea grafică a acestei funcţii este ceea ce se numeşte curba de titrare.

Pentru adaosuri identice de reactiv, atît variaţia concentraţiei substanţei care se dozează, cît şi aceea a reactivului este maximă la punctul de echivalenţă. Prin urmare la punctul de echivalenţă va fi maximă şi variaţia acelei proprietăţi a soluţiei care depinde fie de concentraţia substanţei care se dozează, fie de concentraţia reactivului cu care se titrează.

Oricare ar fi metoda folosită (chimică sau fizică), determinarea „proprietăţii" de echivalenţă, respectiv a volumului de echivalenţă, este însoţită de erori. Pentru anumite adaosuri de reactiv în apropierea punctului de echivalenţă, probabilitatea ca „proprietatea" de echivalenţă să cadă în intervalul de variaţie a acestei proprietăţi, ΔP, este cu atît mai mare, cu cît această variaţie este mai mare. Folosind o altă imagine este uşor de înţeles că probabilitatea lovirii ţintei este cu atît mai mare cu cît diametrul bilei care se aruncă va fi mai mare şi invers. Aşadar pentru o anumită valoare a adaosului de reactiv, precizia*) de determinare a volumului de echivalenţă va fi cu atît mai mare cu cît în apropierea punctului de echivalenţă avem variaţii mai mari a concentraţiilor, respectiv a unei anumite proprietăţi a soluţiei.

Pentru variaţii mari ale concentraţiilor în vecinătatea punctului de echivalenţă, există posibilitatea să se lucreze cu adaosuri de reactiv suficient de mici pentru ca totuşi cu o probabilitate satisfăcătoare, diferenţa dintre volumul de echivalenţă teoretic şi cel experimental să nu întrecă o anumită valoare.

În titrimetria care foloseşte indicatori pentru sezisarea punctului de echivalenţă, în cazul unor variaţii mari ale concentraţiilor, se obţine un viraj net, uşor de observat, ceea ce este desigur în directă legătură cu precizia determinării.

În concluzie se poate spune că precizia unei metode de titrare va fi cu atît mai mare cu cît în jurul punctului de echivalenţă vom avea variaţii mai mari ale concentraţiilor participanţilor la reacţie, variaţii care vor fi cu atît mai mari, cu cît combinaţia rezultată din reacţie va fi mai stabilă.

Pentru a exemplifica această afirmaţie este necesar să se calculeze variaţia pMe, adică ΔpMe între două stadii de titrare. În acest scop vom lua variaţia pMe între 99 % şi 101 %, precum şi între 99,9 % şi 100,1 % reactiv adăugat (101 % corespunde unui exces de 1 % reactiv şi 100,1 %, unui exces de 0,1 %).

Pentru a caracteriza stabilitatea unei combinaţii complexe ne folosim de constanta de instabilitate a complexului. Este bine cunoscută disociaţia reversibilă în trepte a complecşilor. Constanta globală de disociaţie (de instabilitate) $K = K_1, K_2, \ldots, K_n$, în care $K_1, K_2, \ldots, K$ sînt constantele de disociaţie parţiale în treapta întîia, a doua, etc, a $n - a$. În scopul propus vom considera disociaţia fără trepte a complexului $[MeA_n]^{(nm-p)-}$, care ar disocia astfel:

$$[MeA_n]^{(nm-p)-} \rightleftarrows Me^{p+} + nA^{m-}$$

şi pentru care

$$K = \frac{[Me^{p+}][A^{m-}]^n}{\left[[MeA_n]^{(nm-p)-}\right]} \qquad (1)$$

Vom lua în considerare trei tipuri de complecşi, cu numărul de coordinare, 1,2 şi 4 precum şi trei constante de instabilitate $K = 10^{-20}$, $K = 10^{-30}$ şi $K = 10^{-40}$. Concentraţia complexului o notăm cu C, adica $\left[[MeA_n]^{(nm-p)-}\right] = C$. Admitem că titrăm soluţia adendului A^{m-} în concentraţii $1m$, $10^{-1}m$ şi $10^{-2}m$, cu soluţia formatorului de complex Me^{p+} de aceleaşi concentraţii. Dacă adendul A^{m-} se găseşte iniţial în volumul V, atunci pînă la punctul de echivalenţă se vor folosi V ml soluţie Me^{p+} pentru complexul cu indice de coordinare 1, $\frac{V}{2}$ ml şi $\frac{V}{4}$ ml pentru complecşii cu indicele de coordinare 2, respectiv 4.

Concentraţiile complecşilor la punctul de echivalenţă vor fi: $5 \cdot 10^{-1}m$, $5 \cdot 10^{-2}m$ şi $5 \cdot 10^{-3}m$ pentru complexul care coordinează o singură grupare, $6{,}67 \cdot 10^{-1}m$, $6{,}67 \cdot 10^{-2}m$ şi $6{,}67 \cdot 10^{-3}m$ pentru complexul care coordinează două grupări şi $8 \cdot 10^{-1}m$, $8 \cdot 10^{-2}m$, $8 \cdot 10^{-3}m$ pentru complexul care coordinează patru grupări (coloana 4 din tabelele 1, 2 şi 3).

*) În acest caz precizia este în legătură cu probabilitatea ca diferenţa dintre volumul de echivalenţă teoretic şi cel experimental să nu întrecă o anumită valoare.

Concentraţiile adendului A^{m-} pentru 99 % şi 99,9 % reactiv adăugat sînt trecute în coloanele 5 şi 6 ale tabelelor : nr. 1 pentru complexul cu o singură grupare coordinată, nr. 2 pentru complexul cu două grupări coordinate şi nr. 3 pentru complexul cu patru grupări coordinate.

În concluzie urmează să se discute cei trei parametri fundamentali care au importanţa cea mai mare într-o titrare complexometrică, adică numărul de coordinaţie, stabilitatea şi concentraţia.

Din expresia constantei de instabilitate, rezultă că pînă la punctul de echivalenţă, pentru $[Me^{p+}]$, avem relaţia :

$$[Me^{p+}] = \frac{K \cdot C}{[A^{m-}]^n} \qquad (2)$$

care după logaritmare şi schimbarea semnului duce la formula :

$$pMe = pK + pC - n\,pA. \qquad (3)$$

Fiind foarte aproape de punctul de echivalenţă, pentru C vom lua valoarea de la punctul de echivalenţă (coloana 4 din tabelele 1, 2 şi 3).

Valorile pMe pentru 99 % şi 99,9 % reactiv adăugat, calculate cu ajutorul formulei (3) sînt trecute în coloanele 7 şi 8 din tabelele 1, 2 şi 3.

Pentru a calcula pMe la punctul de echivalenţă, luăm în considerare tot disociaţia complexului şi anume faptul că în aceste condiţii avem : $[A^{m-}] = n\,[Me^{p+}]$. După înlocuire în expresia constantei de echilibru (1) se obţine :

$$[Me^{p+}] = \sqrt[n+1]{\frac{K \cdot C}{n^n}} \qquad (4)$$

respectiv :

$$pMe = \frac{pK + pC + n \log n}{n + 1} \qquad (5)$$

Valorile pMe astfel calculate sînt trecute în coloana 9 din tabelele 1, 2 şi 3.

Pentru a calcula pMe după punctul de echivalenţă luăm în considerare $[Me^{p+}]$ care se calculează uşor din excesul de reactiv ;

$$pMe = -\log [Me^{p+}] \qquad (6)$$

Valorile pMe astfel calculate sînt trecute în coloanele 10 şi 11 din tabelele 1, 2 şi 3.

Calculînd pMe cu ajutorul formulelor de mai sus, (3), (5) şi (6), pentru complexul cu $K = 10^{-20}$ care coordinează patru grupări, ar rezulta că (pMe) 99,9 %, $C = 10^{-1}m =$ (pMe) 100 %, $C = 10^{-1}m = (pMe)$ 100,1 %, $C = 10^{-1}m$ precum şi ca (pMe) 99,9 %, $C = 10^{-2}m$ să fie mai mic decît pMe la 100 %, 100,1 % şi 101 % pentru toate cele trei concentraţii, ceea ce este evident de neadmis.

La aceste concentraţii disociaţia complexului amintit este suficient de puternică pentru ca la calculul Me^{p+} să se ia în considerare atît concentraţia adendului A^{m-} provenită din complex, cît şi de concentraţia formatorului de complex Me^{p+} provenită de asemenea din complex. Dacă notăm $[Me^{p+}]_{\text{din complex}} = x$, $a = [A^{m-}]_{\text{netritat}}$, $[A^{m-}]_{\text{din complex}} = 4x$, $[A^{m-}]_{\text{total}} = 4x + a$, atunci pentru constanta de disociere a complexului, pînă la punctul de echivalenţă, obţinem următoarea expresie :

$$K = \frac{x\,(4x + a)^4}{C} \qquad (7)$$

respectiv

$$x\,(4x + a)^4 - K \cdot C = 0 \quad \text{şi} \quad pMe = -\log x \qquad (8$$

Această ecuaţie de gradul cinci se rezolvă mai uşor prin aproximaţii succesive sub această formă, decît dacă s-ar dezvolta.

Valorile obţinute sînt trecute în coloana 8 din tabela 3. În paranteză alături sînt trecute valorile calculate cu ajutorul formulei (3).

După punctul de echivalenţă, la concentraţia formatorului de complex (exces de reactiv) va trebui să se adauge concentraţia sa care provine din disociaţia complexului. Dacă notăm $[Me^{p+}]_{\text{din complex}} = x$, $[Me^{p+}]_{\text{în exces}} = b$ şi $[A^{m-}]_{\text{din complex}} = 4x$, atunci pentru constanta de disociere a complexului, după punctul de echivalenţă se obţine următoarea expresie :

$$K = \frac{(x + b)\,(4x)^4}{C} \qquad (9)$$

respectiv :

$$256\,x^5 + 256\,bx^4 - KC = 0 \text{ şi } pMe = -\log (x + b) \quad (10)$$

Valorile obţinute (după rezolvarea prin aproximaţii succesive) sînt trecute în coloana 10 din tabela 3. În paranteză dedesubt, sînt trecute valorile calculate cu ajutorul formulei (5).

Valorile pMe la complexul cu patru grupări coordinate şi $K = 10^{-20}$, pentru concentraţia $1m$, la 99,9 % şi la 100,1 % calculate cu ajutorul formulelor (3), respectiv (5) nu diferă practic de cele calculate cu ajutorul formulelor (8), respectiv (10), de unde concluzia evidentă că în acele cazuri se poate neglija atît concentraţia adendului cît şi cele ale formatorului de complex provenite din disociaţia complexului.

Tabela 1

Numărul grupărilor coordinate	Constanta de instabilitate K	Concentraţia iniţială a adendului A^{m-}	Concentraţia complexului la punctul de echiv. m	Concentraţia adendului A^{m-} pentru 99% reactiv adăugat m	Concentraţia adendului A^{m-} pentru 99,9% reactiv adăugat m	Concentraţia formatorului de complex pMe^{p+} în pMe pentru 99% reactiv adăugat pMe	100% reactiv adăugat pMe	100% reactiv adăugat pMe	100,1% reactiv adăugat pMe	101% reactiv adăugat pMe	ΔpMe pentru eroarea de ±1%	ΔpMe pentru eroarea de ±0.1%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	10^{-20}	1	5.10^{-2}	$5{,}03.10^{-3}$	5.10^{-4}	18,00 18,00 18,00	17,00 17,00 17,00	10,15 10,65 11,15	3,30	2,30	15,70 14,70 13,70	13,70 12,70 11,70
	10^{-30}	10^{-1}	5.10^{-2}	$5{,}03.10^{-4}$	5.10^{-5}	28,00 28,00 28,00	27,00 27,00 27,00	15,15 15,65 16,15	4,30	3,30	25,70 24,70 32,70	23,70 22,70 21,70
	10^{-40}	10^{-2}	5.10^{-3}	$5{,}03.10^{-5}$	5.10^{-6}	38,00 38,00 38,00	37,00 37,00 37,00	20,15 20,65 21,15	5,30	4,30	35,70 34,70 33,70	33,70 32,70 31,70

Tabela 2

Numărul grupărilor coordinate	Constanta de instabilitate K	Concentrația inițială a adendului A^{m-}	Concentrația complexului la punctul de echiv. m	Concentrația adendului A^m pentru 99% reactiv adăugat m	Concentrația adendului A^m pentru 99,9% reactiv adăugat m	Concentrația formatorului de complex Me^{p+} pMe pentru 99% reactiv adăugat pMe	99,9% reactiv adăugat pMe	100% reactiv adăugat pMe	100,1% reactiv adăugat pMe	101% reactiv adăugat pMe	Δ pMe pentru eroarea de ± 1%	± 0,1%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2	10^{-20}	1	$6{,}67.10^{-1}$	$6{,}69.10^{-3}$	$6{,}67.10^{-4}$	15,84 14,84 13,84	13,82 12,82 11,82	6,93 7,26 7,59	3,48	2,48	13,36 11,36 9,36	10,34 8,34 6,34
	10^{-30}	10^{-1}	$6{,}67.10^{-2}$	$6{,}69.10^{-4}$	$6{,}67.10^{-5}$	25,84 24,84 23,84	23,82 22,82 21,82	10,26 10,59 10,93	4,48	3,48	23,36 21,36 19,36	20,34 18,34 16,34
	10^{-40}	10^{-2}	$6{,}67.10^{-3}$	$6{,}69.10^{-5}$	$6{,}67.10^{-6}$	35,84 34,84 33,84	33,82 32,82 31,82	13,59 13,93 14,26	5,48	4,48	33,36 31,36 29,36	30,34 28,34 26,34

Tabela 3

Numărul grupurilor coordonate	Constanta de instabilitate K	Concentrația inițială a adendului A^{m-}	Concentrația complexului la punctul de echiv. m	Concentrația adendului A^{m-} pentru 99% reactiv adăugat m	Concentrația adendului A^{m-} pentru 99,9% reactiv adăugat m	Concentrația formatorului de complex Me^{p+} în pMe pentru 99% reactiv adăugat pMe	99,9% reactiv adăugat pMe	100,1% reactiv adăugat pMe	101% reactiv adăugat pMe	99,9% reactiv adăugat pMe	Δ pMe pentru eroarea de ± 1%	± 0,1%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
4	10^{-20}	1	8.10^{-1}	$8{,}02.10^{-3}$	8.10^{-4}	11,70 8,70 5,70	7,70 5,19 (4,70) 4,96 (1,70)	4,50 4,70 4,90	3,70	2,70	9,00 5,00 1,00	4,00 0,76 0,11
	10^{-30}	10^{-1}	8.10^{-2}	$8{,}02.10^{-4}$	8.10^{-5}	21,70 18,70 15,70	(17,70) 14,70 11,70	6,50 6,70 6,90	4,43 (4,70)	3,70	19,00 15,00 11,00	14,00 10,27 6,85
	10^{-40}	10^{-2}	8.10^{-3}	$8{,}02.10^{-5}$	8.10^{-6}	31,70 28,70 25,70	27,70 24,70 21,70	8,50 8,70 8,90	4,85 (5,70)	4,70	29,00 25,00 21,00	24,00 20,27 16,85

În tabela 4 se cuprind valorile ΔpMe în funcție de eroarea de titrare (± 1 și $\pm 0{,}1$ %) precum și în funcție de stabilitatea complexului, de numărul grupărilor coordinate și de concentrația soluției de adend A^{m-} care se titrează.

Din datele cuprinse în tabela 4 rezultă următoarele:

1) Variația concentrației formatorului de complex, respectiv aceea a exponentului ionic Me^{p+} (ΔpMe), crește odată cu creșterea stabilității complexului (scăderea constantei de instabilitate a complexului).

2) Pentru aceeași valoare a constantei de disociație a complexului, Δ pMe scade odată cu creșterea numărului de grupări coordinate.

3) Δ pMe scade odată cu scăderea concentrației.

4) Efectul concentrației soluției care se titrează asupra variației concentrației formatorului de complex (ΔpMe) crește odată cu creșterea numărului de grupări coordinate. Astfel de exemplu pentru complexul cu o singură grupare, la scăderea concentrației de 10 ori, pMe scade numai cu o unitate, în timp ce pentru complexul cu două grupări scade cu două unități, iar pentru complexul cu patru grupări scade cu patru unități de pMe.

5) Δ pMe scade evident în valoare absolută cu cît ne apropiem de punctul de echivalență. Pentru intervalul de 0,1 % din jurul punctului de echivalență, variația exponentului ionic (ΔpMe) nu este de zece ori mai mic față de Δ pMe pentru intervalul de zece ori mai mare de ± 1 %.

Așa după cum arată datele din tabela 5, acest raport scade odată cu creșterea stabilității complexului și a concentrației, dar crește mai ales odată cu creșterea numărului de grupări coordinate. Este de observat că scăderea raportului (Δ pMe) ± 1 % (ΔpMe) $\pm$ 0,1 % odată cu creșterea stabilității complexului precum și creșterea acestui raport odată cu scăderea concentrației este neînsemnată pentru complexul cu o singură grupare coordinată.

Din aceste ultime considerente rezultă că probabilitatea determinării punctului de echivalență în cazul complexului cu o singură grupare coordinată chiar pentru soluții mai diluate folosind variația de pMe pentru intervalul $\pm 0{,}1$ % nu se deosebește sensibil de probabilitatea determinării punctului de echivalență, dacă s-ar folosi variația pMe pentru intervalul $\pm$ 1 %. Cu alte cuvinte în acest caz (complexul cu o singură grupare) determinarea punctului de echivalență se poate face cu o precizie de $\pm 0{,}1$ % cu aproape aceeași probabilitate ca și cu precizia de ± 1 %.

*

În cazul titrării complexometrice dacă se reprezintă grafic dependența dintre volumul de reactiv adăugat (în ml), respectiv dintre stadiul titrării (în %) și exponentul ionic

(pMe sau pA), se obţine o curbă cu un punct de inflexiune, care corespunde valorii maxime a citului diferenţelor : $\frac{\Delta pMe}{\Delta V}$

Aşa după cum s-a mai spus, în anliza volumetrică, problema fundamentală care se pune este determinarea volumului de echivalenţă V_e. Ceea ce se determină însă în mod nemijlocit

Tabela 4

Numărul grupărilor coordinate n	Concentraţia sol. de adend A^{m-} care se titrează m	ΔpMe $e = \pm 1\%$ K 10^{-20}	10^{-30}	10^{-40}	ΔpMe $e = \pm 1\%$ K 10^{-20}	10^{-30}	10^{-40}
1	1	15,70	25,70	35,70	13,70	23,70	33,70
	10^{-1}	14,70	24,70	34,70	12,70	22,70	32,70
	10^{-2}	13,70	23,70	33,70	11,70	21,70	31,70
2	1	13,36	23,36	33,36	10,34	20,34	30,34
	10^{-1}	11,36	21,36	31,36	8,34	18,34	28,34
	10^{-2}	9,36	19,36	29,36	6,34	16,34	26,34
4	1	9,00	19,00	29,00	4,00	14,00	24,00
	10^{-1}	5,00	15,00	25,00	0,76	10,27	20,27
	10^{-2}	1,00	11,00	21,00	0,11	6,85	16,85

este volumul de inflexiune V_i care corespunde punctului de inflexiune de pe curba de titrare.

Dacă luăm următoarea reacţie generală cu formare de complecşi :

$$\alpha A^{m-} + \beta Me^{p+} \rightleftarrows C^{q-} \qquad (B)$$

şi dacă admitem că reacţia nu decurge în trepte şi că se titrează soluţia adendului A^{m-} cu soluţia formatorului de complex Me^{p+}, atunci între volumul de echivalenţă, V_e şi cel de inflexiune V_i avem următoarea relaţie (1)

$$V_i - V_e = \frac{V_0 + V_i}{C_r}\left[\frac{V_0 C_0 K_0}{\alpha(V_0 + V_i)}\right]^{\frac{1}{\alpha+\alpha}} U_1\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) \qquad (11)$$

în care K este constanta de disociere totală a complexului, V_0 volumul iniţial al soluţiei care se titrează (în litri), C_0 — concentraţia iniţială a soluţiei care se titrează (mol/l), C_r — concentraţia reactivului cu care se titrează (mol/l), iar $U_1\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)$ este ceea ce se numeşte funcţia de nesimetrie a reacţiei de titrare şi este dată de următoarea expresie [1] :

$$U_1\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) = \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{\frac{3\alpha}{\alpha+\beta}} - \frac{\beta}{\alpha}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{3\alpha}{\beta+\alpha}} \qquad (12)$$

Dacă se titrează soluţia formatorului de complex Me^{p+} cu soluţia adendului, pentru diferenţa dintre volumul de inflexiune şi cel de echivalenţă avem formula :

$$V_i - V_e = \frac{V_0 + V_i}{C_r}\left[\frac{V_0 C_0 K}{\alpha(V_0 + Vi)}\right]^{\frac{1}{\alpha+\beta}} U_2\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) \qquad (13)$$

În acest caz funcţia de nesimetrie a reacţiei de titrare are următoarea expresie :

$$U_2\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{3\beta}{\alpha+\beta}} - \frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{\frac{3\beta}{\alpha+\beta}} \qquad (14)$$

Tabela 5

Numărul grupărilor coordinate n	Concentraţia sol. de adend A^{m-} care se titrează m	$(\Delta pMe) \pm 1\%/(\Delta pMe) \pm 0{,}1\%$ $K = 10^{-20}$	$K = 10^{-30}$	$K = 10^{-40}$
1	1	1,146	1,084	1,060
	10^{-1}	1,157	1,088	1,061
	10^{-2}	1,171	1,092	1,063
2	1	1,292	1,148	1,099
	10^{-1}	1,361	1,164	1,106
	10^{-2}	1,476	1,185	1,115
4	1	2,250	1,357	1,208
	10^{-1}	6,580	1,461	1,233
	10^{-2}	9,091	1,606	1,246

Pentru titrarea adendului A^{m-} cu soluţia formatorului de complex Me^{p+} în cazul formării complexului care coordinează patru grupări ($\alpha = 4$, $\beta = 1$), $U_1\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) = 0{,}539$, iar în cazul formării complexului cu două grupări ($\alpha = 2$, $\beta = 1$) $U_1\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) = -0{,}750$, iar în cazul formării complexului cu o singură grupare ($\alpha = 1$, $\beta = 1$), $U_1\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) = 0$ şi $V_i = V_e$.

Pentru titrarea soluţiei formatorului de complex Me^{p+} cu soluţia adendului (dacă complexul nu s-ar forma în trepte), în cazul complexului cu 4 grupări $U_2\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) = 2{,}153$, în cazul complexului cu două grupări $U_2\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) = 1{,}500$ şi în cazul complexului cu o singură grupare ($\alpha = 1$, $\beta = 1$), $U_2\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) = 0$ şi $V_i = V_e$.

Din aceste considerente şi examinînd formulele (11) şi (13) rezultă că diferenţa dintre volumul de inflexiune (care se determină experimental) şi cel de echivalenţă (pe care-l căutăm) este cu atît mai mare, cu cît complexul este mai instabil (K mai mare), cu cît volumul iniţial V_0 şi concentraţia iniţială a soluţiei C_0 care se titrează este mai mare şi cu cît concentraţia soluţiei cu care se titrează C_r este mai mare. De asemenea, cu cît valoarea funcţiei de asimetrie este mai mare cu atît şi diferenţa $V_i - V_e$ este mai mare.

Din cele expuse anterior, reiese că numai în titrările în care $\alpha = \beta$, respectiv în titrările în care s-ar forma complecşi cu o singură grupare coordinată, deci în care au loc reacţii simetrice, $V_e = V_i$. Prin urmare în calculul analizei putem lua volumul de inflexiune determinat experimental, care coincide în acest caz cu volumul de echivalenţă. Aşa dar numai în aceste condiţii se înlătură eroarea cauzată de asimetria reacţiei folosite în titrare.

În toate consideraţiile expuse am admis că în reacţia folosită pentru titrare, complexul nu se formează în trepte, respectiv că nu se disociază în trepte. Aceasta este adevărat numai pentru complexul care coordinează o singură grupare,

deci numai pentru reacţiile de tipul (B) în care $\alpha = \beta$. Pentru toţi ceilalţi complecşi în care $\alpha = n\ \beta$, reacţia decurge în trepte. Astfel pentru reacţia (*A*), la începutul titrării cînd concentraţia în adend (A^{m-}) este mare, se formează numai complexul superior cu indice de coordinare *n*. Spre sfîrşitul titrării însă cînd concentraţia în adend scade mult, începe formarea complecşilor inferiori. Se vede astfel din tabela 3, că pentru complexul care grupează cel mult patru grupări, la 99% reactiv adăugat avem $[A^{m-}] = 8{,}02.10^{-4}$ (iniţial concentraţia era $10^{-1}\ m$), iar pentru 1% exces de reactiv avem $[Me^{p+}] = 10^{-3{,}70} = 2.10^{-4}$, adică de acelaşi ordin de mărime cu a adendului.

Ne mai fiind un exces de adend, încă înainte de punctul de echivalenţă încep să aibă loc şi reacţiile :

$$(n-1)\ A^{m-} + Me^{p+} \rightleftarrows [Me\ A_{n-1}]^{[(n-1)m-p]-}$$

şi

$$(n-2)\ A^{m-} + Me^{p+} \rightleftarrows [Me\ A_{n-2}]^{[(n-2)m-p]-}$$

etc.

După punctul de echivalenţă, cu excesul de reactiv, încep reacţiile de descompunere a complexului superior, odată cu formarea de complecşi inferiori :

$$(n-1)\ [MeA_n]^{(nm-p)-} + M^{p+} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows n[MeA_{n-1}]^{[(n-1)m-p]-}$$

$$(n-2)\ [MeA_{n-2}]^{[(n-1)m-p]-} + Me^{p+} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows (n-1)\ [MeA_{n-2}]^{[(n-2(m-p]-}$$

În concluzie deci în cazul în care din reacţia de titrare rezultă un complex cu mai multe grupări coordinate acestea se formează în trepte încă înainte de punctul de echivalenţă iar după punctul de echivalenţă se descompune în trepte. Din acest motiv chiar în imediata vecinitate a punctului de echivalenţă nu avem decît variaţii neînsemnate ale concentraţiilor şi deci variaţiile exponentului ionic, fie a metalului fie a adendului, sînt cu totul reduse şi titrarea va fi însoţită de erori mari.

Uneori după punctul de echivalenţă, complexul superior este descompus la combinaţii greu solubile de tipul $Me_m\ A_p$. Soluţia devine opalescentă şi în acest mod se sezisează sfîrşitul titrării. Aşa de exemplu la titrarea iodurilor cu soluţii mercurice, au loc următoarele reacţii :

$$4J^- + Hg^{2+} \rightleftarrows [HgJ_4]^{2-} \qquad \text{(pînă la echivalenţă)}$$

şi

$$[Hg\ J_4]^{2-} + Hg^{2+} = 2\ Hg\ J_2 \qquad \text{(după echivalenţă)}$$

De asemenea la titrarea cianurilor cu argint au loc reacţiile :

$$2\ CN^- + Ag^+ \rightleftarrows Ag[Ag(CN)_2 \qquad \text{(pînă la echivalenţă)}$$

şi

$$[Ag\ (CN)_2]^- + Ag^+ \rightleftarrows Ag\ [Ag\ (CN)_2] \quad \text{(după echivalenţă)}$$

În toate aceste cazuri apariţia precipitatului aduce opalescenţa soluţiei şi deci posibilitatea sezisării sfîrşitului titrării.

În asemenea titrări, în porţiunea de soluţie unde cade soluţia sării metalice, concentraţia acestuia este evident mai mare, şi deci se formează precipitatul $Me_m\ A_p$ ($Hg\ I_2$, $Ag[Ag(CN_2)$. Prin agitarea soluţiei, precipitatul format va reacţiona cu restul de adend încă netrecut în complex, după reacţia :

$$Me_m\ A_p + (mn-p)A^{m-} = m\ [MeA_n]^{(mn-p)-}$$

Dizolvarea poate avea loc bineînţeles şi cu formarea complecşilor intermediari. Dar spre sfîrşitul titrării, cînd concentraţia adendului este redusă, viteza reacţiei de dizolvare a precipitatului de $Me_m\ A_p$ este de asemenea redusă şi există întotdeauna riscul persistenţei opalescenţei încă înaintea punctului de echivalenţă.

Dacă se titrează soluţia sării metalice (formatorul de complex) cu soluţia adendului, în cazul cînd se poate forma un complex în care sînt mai multe grupări coordinate putem avea următoarele cazuri :

a) Complexul să fie solubil în toate treptele. În acest caz se va forma evident în trepte şi variaţiile de concentraţie, respectiv ΔpMe, în jurul punctului de echivalenţă vor fi mici, astfel încît titrarea va fi însoţită de erori prea mari.

b) La început cu soluţia adendului se formează un precipitat fie de forma $Me_m\ A_p$ ($Zn\ (CN)_2$, AgCN, etc), fie de altă natură (de exemplu un hidroxid sau sare bazică dacă s-ar titra cu amoniac sau cu alte baze organice , adică cu aşa zişii adenzi neutri). Precipitatul format se dizolvă în excesul de adend, iar sfîrşitul titrării ar urma să se observe la dizolvarea precipitatului, deci la dispariţia opalescenţei.

Lucrîndu-se cu adaosuri mici de adend, viteza reacţiei de dizolvare a precipitatului va fi mică şi există şi aici riscul adaosului unui exces de adend, deci ca opalescenţa să dispară abia după punctul de echivalenţă, corespunzător reacţiei :

$$Me_m\ A_p + q\ A^{m-} = m\left[Me\ A_{\frac{p+q}{m}}\right]^{\left(\frac{p+q}{m}-p\right)-}$$

c) Continuarea titrării şi după dizolvirea precipitatului Me_mA_p, pînă la formarea complexului superior $[MeA_n]^{(mn-p)-}$. În acest caz însă punctul de echivalenţă corespunzător reacţiei $[Me^{p+} + nA^{m-} \rightleftarrows [Me\ A_n]^{(nm-p)-}$ va trebui sezisat cu ajutorul unui indicator care să-şi schimbe o anumită proprietate (culoare, fluorescenţă etc) fie cu Me^{p+} fie cu A^{m-}. Dar cum avem variaţii mici de concentraţie, (formarea în trepte a complexului superior), observarea sfîrşitului titrării va fi însoţită de erori mari.

Desigur din aceste motive nu avem metode de dozări complexometrice în care să se titreze soluţia sării metalice cu soluţia adendului prin formare de complecşi cu mai multe grupări coordinate.Metode inverse avem dozarea J^-, CN^- sau a Hg^{2+}, Zn^{2+}, Ag^+), adică în care se titrează soluţia adendului cu soluţia sării metalice şi în care sfîrşitul titrării se observă prin apariţia opalescenţei. datorite precipitatului de HgJ_2 sau de Ag $[Ag\ (CN)_2]$.

*

Din toate consideraţiile care s-au făcut pînă acum, rezultă că pentru scopuri analitice, complecşii în care ionul metalic coordonează o singură grupare ($\alpha = \beta$), ocupă o poziţie cu totul specială. Dozarea diferiţilor cationi care ar putea forma asemenea complecşi, prezintă următoarele avantaje faţă de toate celelalte categorii de complecşi :

1) In jurul punctului de echivalenţă avem variaţii foarte mari ale exponentului ionului metalic (pMe), din care motive sezisarea sfîrşitului titrării cu ajutorul indicatorilor este uşoară şi cu erori mici.

2) Efectul concentraţiei asupra preciziei metodei este cu totul redus, în sensul că chiar în soluţii diluate ($10^{-2}\ m$), ΔpMe este totuşi mare şi puţin deosebit de $\Delta\ pMe$ pentru concentraţii mai mari ($1\ m$).

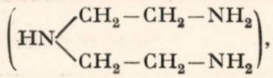
3) Volumul de echivalenţă coincide cu volumul de inflexiune, $V_e = V_i$ şi prin urmare este exclusă eroarea cauzată de asimetria reacţiei de titrare, deoarece în acest caz $\alpha = \beta$.

4) Se pot, titra direct diferiţi cationi şi în consecinţă metodele vor fi deosebit de rapide.

Complecşii cu o singură grupare coordinată se cunosc nu demult. Condiţia fundamentală care trebuie îndeplinită de un adend pentru a forma numai un asemenea complex, chiar în exces fiind este aceea ca o singură moleculă să poată satisface întreaga capacitate de coordinare a ionului metalic. Dacă prin această coordinare se formează cicluri de cinci sau de şase atomi a căror stabilitate deosebită a fost remarcată încă de L.A. Ciugaev, atunci complexul format va avea o stabilitate mare. Cu atît mai mult asemenea reacţii se vor preta la dozarea exactă a diferitelor metale.

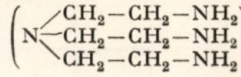
Grupările cu care ionul metalic formează cicluri stabile se numesc aşa după cum a fost amintit, grupări chelatice, sau simplu chelate. După cum este uşor de înţeles o grupare chelatică trebuie să aibă cel puţin două puncte coordinative ca de exemplu ionul oxalat şi alţi anioni bivalenţi ai acizilor organici. De asemenea etilendiamina ($H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$),

propilendiamina ($H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$) dietilentriamina

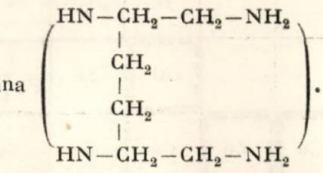


, etc.

Grupări cu patru puncte coordinative avem de exemplu triamino trietilenamina



trietilentetramina



.

Pentru a arăta influenţa ciclizării asupra stabilităţii complecşilor formaţi, în tabela 6 vom arăta constantele de nestabilitate ale unor complecşi de ai cuprului (II) cu o serie de adenzi neutri, la 20°C şi în soluţie cu forţa ionică 10^{-1} [2].

nu existau pînă în prezent decît metode de dozări volumetrice indirecte, şi acest fapt explică şi rapiditatea cu care au fost elaborate metodele chelatometrice de titrare a ionilor de calciu şi magneziu în ape [3], sol şi cenuşi de plante [4], silicaţi [5], dolomite [6], etc.

După cum se va vedea din cele ce urmează, soluţia titrimetrică de complexon III (sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic) se distinge prin *universalitatea* ei de toate soluţiile titrimetrice cunoscute şi utilizate pînă în prezent. În tabela periodică 7 se poate vedea că numărul elementelor a căror titrare chelatometrică a fost realizată pînă în prezent este considerabil. Este de notat că nu sîntem decît la începutul cercetărilor în acest sens şi perspectivele de viitor sînt aproape nelimitate.

Adenzi care formează complecşi cu o singură grupare coordinală (complexonii). Din clasa acizilor aminopolicarbonici, a căror studiu, din punct de vedere al capacităţii complexante a fost început încă în 1945 [7], s-au dovedit a avea proprietăţi chelatizante remarcabile următoarele :

I. Acidul nitrilotriacetic (complexon I)

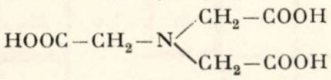
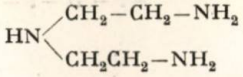
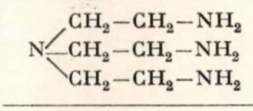
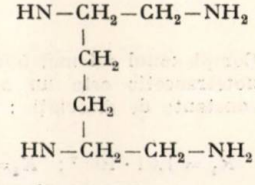


Tabela 6

Adendul	Formula adendului	Indicele de coordinare *n*	Numărul grupărilor coordinative	*K* instabilitate pentru complexii de Cu^{2+}
Amoniac	NH_3	4	4	$10^{-4,1}$, $10^{-3,5}$ $10^{-2,9}$, $10^{-9,3}$
Etilen-diomină	$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$	4	2	$10^{-10,7}$, $10^{-9,3}$
Dietilen-triomina		4	2	10^{-16}, 10^{-5}
Triamino-trietilen-amina		4	1	$10^{-18,8}$
Trietilen-tetramina		4	1	$10^{-20,5}$

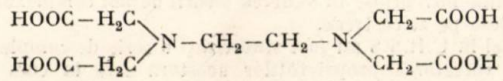
Din datele cuprinse în tabela 6 rezultă că odată cu formarea de grupări chelate (grupări ciclice), stabilitatea complecşilor rezultaţi creşte foarte mult.

În chimia combinaţiilor complexe, grupările care prin legarea cu ionul metalic formează cicluri stabile am văzut că se numesc chelate, iar fenomenul — chelatizare. De aceea titrimetria complexometrică care utilizează reacţiile cu formarea unor asemenea complecşi se mai numeşte chelatometrie sau titrimetrie chelatometrică.

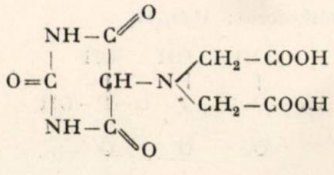
Într-un timp relativ scurt, metoda titrărilor chelatometrice a găsit o largă utilizare în practica analitică. Prin faptul că se bazează pe un principiu nou şi permite rezolvarea cu succes a unor dozări titrimetrice inaccesibile pînă în prezent, chelatometria poate fi considerată drept unul din cele mai importante succese obţinute în ultimul timp pe tărîmul analizei volumetrice.

Din punct de vedere practic, poate cel mai preţios aport al noii metode îl constituie posibilitatea de a titra în mod direct calciul şi magneziul, ştiut fiind că pentru aceste elemente

I—. Acidul etilendiaminotetraacetic (complexon II)



III. Acidul uramil N—N—diacetic



Tabelu 7

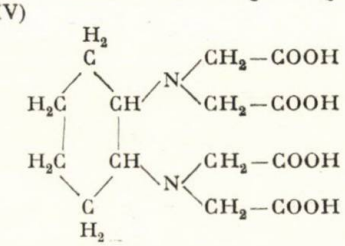
Grupe principale		Grupe secundare								Grupe principale				
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII
H														
Li	Be									B	C, CN^-	N	O	F
Na	Mg									Al	Si	P, PO_4^{3-}	S, SO^{2-}	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru Rh Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os Ir Pt	Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U									

Titrări directe

„ prin deplasare

„ indirecte

IV. Acidul 1—2—diaminociclohexan $N_1N—N'_1N'$—tetraacetic (complexon IV)



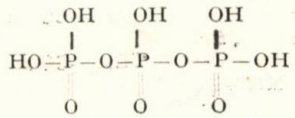
Dintre aceşti complecşi proprietăţile analitice cele mai avantajoase le prezintă sarea disodică a acidului etilendiaminotetracetic (acidul liber fiind practic insolubil în apă) cunoscută sub denumirea de complexon III. Această sare a început să fie produsă pe scară industrială încă în 1936 sub denumirea de „trilon B" în timp ce acidul nitrilotriacetic şi sărurile sale erau produse sub denumirea de „trilon A". (Uneori în literatura de speialitate complexonul III se întîlneşte des sub denumirea de „verzen", „verzenat de sodiu", „secvestren, iar acidul etilendiaminotetraacetic sub cea de „acid verzenic" sau „EDTA")

Studiile întreprinse în vederea găsirii de noi complexoni se înmulţesc pe zi ce trece.

Astfel în U.R.S.S au fost sintetizaţi o serie de complexoni noi şi cercetarea proprietăţilor acestora este în curs [8].

Trebuie amintit că şi unii adenzi anorganici pot forma complecşi ciclici (chelatici) cu anumiţi ioni metalici şi în consecinţă pot corespunde pentru titrări chelatometrice. Citäm în acest sens utilizarea acidului tripolifosforic pentru titrarea magneziului şi fierului [9].

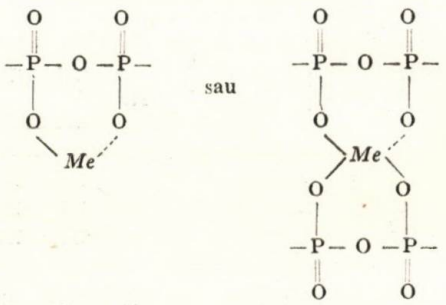
Acidul tripolifosforic : $P_3O_{10}H_4$



respectiv tripolifosfatul de sodiu reacţionează cu ionii metalici prin schimb de ioni

$$P_3O_{10}Na_5 + Me^{2+} = (P_3O_{10}\,MeNa_2)\,Na + 2Na^+$$

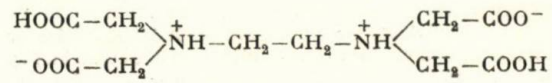
formînd cicluri de forma :



Complexonul cel mai frecvent utilizat, acidul etilendiaminotetraacetic este un acid tetrabazic avînd următoarele constante de disociaţie :

$$K_1 = 1{,}01 \cdot 10^{-2};\quad K_2 = 2{,}13 \cdot 10^{-3};\quad K_3 = 6{,}90 \cdot 10^{-7};$$
$$K_4 = 5{,}47 \cdot 10^{-11}$$

După cum se vede, numai în primele două trepte acidul este mai puternic disociat ceea ce duce la o constituţie betainică [10] :



Disociaţia acidului decurge după schema :

$$[H_4Y] \rightleftarrows [H_2Y^{2-} + 2H^+$$
$$[H_2Y]^{2-} \rightleftarrows [HY]^{3-} + H^+$$
$$[HY]^{3-} \rightleftarrows [Y]^{4-} + H^+$$

În soluţii apoase va predomina deci anionul $[H_2Y]^{2-}$.

Complecşi metalici cu complexoni. Complexonaţi. Sărurile disodice (Na_2HX ; Na_2H_2Y) ale complexonilor I şi II formează

cu o serie de ioni metalici, complecşi ciclici de o stabilitate remarcabilă conform ecuaţiilor :

$$Me^{2+} + [HX]^{2-} = [MeX]^{-} + H^{+}$$
$$Me^{3+} + [HX]^{2-} = [MeX] + H^{+}$$
$$Me^{2+} + [H_2Y]^{2-} = [MeY]^{2-} + 2H^{+}$$
$$Me^{3+} + [H_2Y]^{2-} = MeY]^{-} + 2H^{+}$$

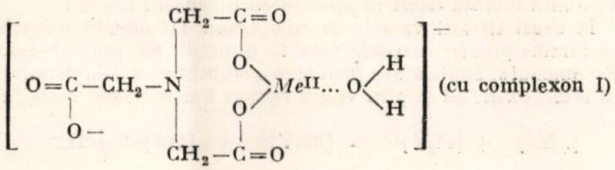
În tabela 8 se dau constantele de nestabilitate corespunzătoare unor asemenea complecşi.

Tabela 8

Constantele de instabilitate a ionilor metaliei cu complexonului I şi III

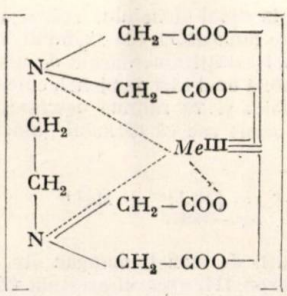
Ion metalic	K complexon I	K complexon III
Mg^{2+}	$10^{-5,4}$	$10^{-8,6}$
Ca^{2+}	$10^{-6,4}$	$10^{-10,6}$
Sr^{2+}	$10^{-5,0}$	$10^{-8,6}$
Ba^{2+}	$10^{-4,8}$	$10^{-7,7}$
Po^{2+}	$10^{-11,5}$	$10^{-10.0}$
Cr^{3+}		$10^{-24,0}$
Fe^{3+}	$10^{-15,9}$	$10^{-25,1}$
Ni^{2+}	$10^{-11,1}$	$10^{-18,3}$
Cu^{2+}	$10^{-12,8}$	$10^{-18,5}$
Zn^{2+}	$10^{-10.5}$	$10^{-16,2}$
Mn^{2+}	$10^{-7,4}$	$10^{-13,7}$
In^{3+}		$10^{-24,95}$
Sc^{3+}		$10^{-23,1}$
Th^{4+}		$10^{-23,2}$

Structura complecşilor ar fi următoarea [11], [12] :



(cu complexon I)

respectiv :



(cu complexon II)

Decelarea punctului de echivalenţă. Indicatori complexometrici. După cum s-a arătat în partea teoretică, în cazul titrării unui ion metalic cu soluţia unui compus care formează cu acesta un complex ciclic (chelatic), concentraţia ionului metalic, maximă la începutul titrării, descreşte odată cu adăugarea complexantului şi devine minimă la sfîrşitul titrării. Variaţia concentraţiei metalului, atunci cînd formarea complexului chelatic decurge într-o singură treaptă este maximă la punctul de echivalenţă. În chelatometrie, pentru sezisarea variaţiei „proprietăţii" de echivalenţă au fost propuşi aşa numiţii indicatori complexometrici (indicatori metalici, chelatometrici) [13], [14].

Aceşti indicatori sînt de fapt reactivi sensibili care formează cu ionul respectiv complecşi intens coloraţi. În cazul utilizării unui asemenea indicator trebuie să fie satisfăcută întotdeauna inegalitatea :

$$pK_{\text{complexon-}Me} > pK_{\text{indicator-}Me}$$

adică stabilitatea complexului complexonului cu metalul trebuie să fie mai mare decît stabilitatea complexului metalului cu indicatorul.

Prin adăugarea complexonului unei soluţii care conţine complexul colorat *Me*-indicator, intensitatea coloraţiei va varia brusc la punctul de echivalenţă cînd odată cu variaţia mare a valorii *pMe,* complexonul va deplasa ionul metalic din complexul acestuia cu indicatorul. Astfel soluţia se va decolora sau va lua coloraţia proprie a indicatorului necomplexat.

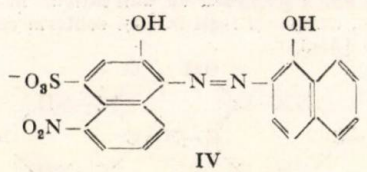
Acest viraj va fi foarte sensibil şi va putea fi sesizat cu exactitate chiar în cazul soluţiilor diluate folosite în microtitrări.

În cele ce urmează se vor descrie cîţiva indicatori complexometrici insistînd asupra acelora a căror întrebuinţare a dat rezultatele cele mai bune.

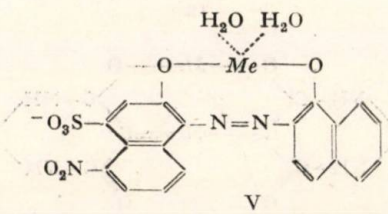
1) *1—hidroxi-2'-naftilazo-5-nitro-2-naftol-4-sulfonatul de sodiu* [14], (IV) este un colorant azoic cunoscut sub denumirea de negru eriocrom *T* sau negru cromogen ET_{00} (U.R.S.S.) care în soluţie posedă proprietăţile unui indicator acidobazic-tricolor.

$$[H_2J]^{-} \xrightarrow{pH:6,3} [HJ]^{2-} \xrightarrow{pH:11.5} [J]^{3-}$$
roşu albastru portocaliu

În mediu alcalin anionul $[J]^{3-}$ constituie un reactiv sensibil în special pentru ionii Mg^{2+}, Zn^{2+} şi Cd^{2+} cu care formează complecşi chelatici de o culoare roşie intensă (V) :



IV
$[H_2J]^{-}$



V

Anionul $[HJ]^{2}$ formează complecşi asemănători. Schematic aceste reacţii se pot scrie astfel :

$$Me^{2+} + [J]^{3-} = [MeJ]^{-} \text{ ; respectiv : } Me^{2+} +$$
portocaliu roşu

$$+ [HJ]^{2-} = [MeJ]^{-} + H^{+}$$
albastru roşu

Deoarece în cazul anionului $[HJ]^{2-}$ virajul este mai net (albastru roşu) se va lucra la *p*H-ul optim formării acestuia, în prezenţa unei soluţii tampon $(ClNH_4 + NH_4OH) \cdot pH = 9 - 10$).

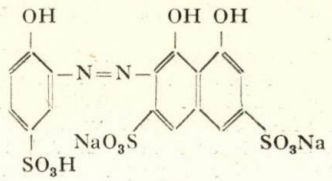
Prin adăugarea unei cantităţi echivalente de complexon :

$$\underset{\text{roşu}}{[MeJ]^-} + [H_2Y]^{2-} = [MeY]^{2-} + \underset{\text{albastru}}{[HJ]^{2-}} + H^+$$

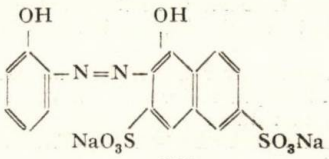
deci prin deplasarea ionului metalic se va pune în libertate anionul $[HJ]^{2-}$ albastru (culoarea virează de la roşu la albastru).

Din cauza stabilităţii reduse a indicatorului în soluţie, se recomandă utilizarea acestuia în forma cristalină în soluţia solidă cu azotat de sodiu (diluţia 1 : 500).

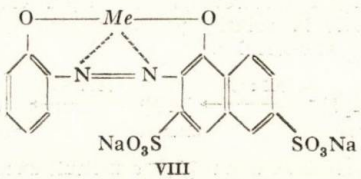
2) *Albastru crom acid K VI şi albastru intens* VI [15] *crom acid.* Ambii sînt coloranţi azoici care formează cu ionii Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, complecşi intens coloraţi de forma (VIII). Este de arătat că aceşti indicatori sînt mult mai sensibili decît negru eriocrom T.



VI

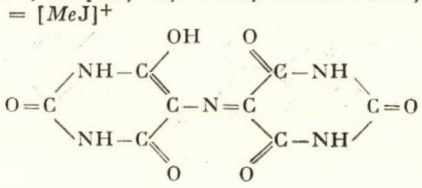


VII

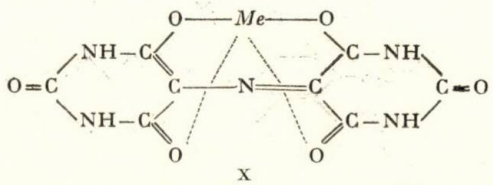


VIII

3) *Murexidul* [13] este sarea de amoniu a acidului purpuric IX al cărui anion formează cu unii cationi, în special Cu^{+2}, Ca^{2+} şi Ni^{2+}, complecşi roşii intenşi conform ecuaţiei : $[J]^+ + Me^{2+} = [MeJ]^+$



IX



X

Şi în cazul acestor complecşi este satisfăcută inegalitatea :

$$pK_{\text{Me-complexon}} > pK_{\text{Me-murexid}}$$

şi ca urmare, prin titrare cu complexon se ajunge la un viraj net la punctul de echivalenţă :

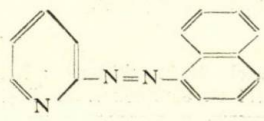
$$\underset{\text{roşu}}{[MeJ]^+} + [H_2Y]^{2-} = MeY]^{2-} + 2H^+ + \underset{\text{albastru-violet}}{[J]^-}$$

Virajul trece de la roşu prin roşu-brun la albastru-violet.

Indicatorul se utilizează în soluţie solidă cu clorură de sodiu în diluţie de 1 : 100

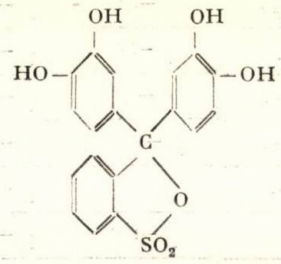
4) *Acidul sulfosalicilic* [16] formează cu ionii ferici un complex de culoare violacee, mai puţin stabil decît complexonatul respectiv. Prin titrare deci cu complexon, la punctul de echivalenţă va apare culoarea galbenă a complexonatului de fier.

5) *1-(2-piridil-azo)-2-naftolul* (*PAN*) [17] XI formează în soluţii de acid acetic-alcool metilic cu Cu^2 un complex roşu violet. La punctul de echivalenţă a titrării acestui ion, culoarea va vira de la roşu-violet la galben-albăstrui (amestecul de culori a complexonatului de cupru albastru şi a PAN galben)



XI

6) *Pirocatechinsulfonftaleina* XII utilizată în cazul titrării bismutului cu care formează un complex albastru, şi toriului (complex de culoare roşie).



Problemele utilizării indicatorilor

Retitrări, titrări prin deplasare

Utilizarea indicatorilor complexometrici, ridică o serie de probleme de rezolvat, în special atunci cînd dorim a titra un amestec de mai mulţi cationi. După cum s-a văzut anterior, titrarea zincului, cadmiului şi magneziului se execută în prezenţa negrului eriocrom T, cea a nichelului cuprului, etc, în prezenţa murexidului în calitate de indicatori.

Prezenţa ambilor indicatori în aceeaşi soluţie face imposibilă sezisarea sfîrşitului titrării. În cazuri practice trebuie să ne mărginim la utilizarea negrului eriocrom T singur care corespunde în acest sens mai bine decît murexidul.

Vom examina de exemplu posibilitatea de a titra nichelul, cuprul şi manganul în prezenţă de negru eriocrom T. Acesta formează cu elementele amintite complecşi coloraţi, însă de o altă nuanţă decît complecşii cu magneziu sau zinc.

În cazul titrării vizuale cu complexon III această nuanţă va rămîne practic neschimbată la punctul de echivalenţă. Fenomenul se explică atît prin marea stabilitate a complecşilor cu indicatorul cît şi prin viteza redusă a următoarei reacţii :

$$[MeJ]^- + [H_2Y]^{2-} = [MeY]^{2-} + [HJ]^{2-} + H^+$$

(cînd $Me = Ni^{2+}$, Cu^{2+}, Mn^{2+})

şi se evidenţiază în special în cazul nichelului a cărui prezenţă chiar în urme în soluţie, face imposibilă, (de exemplu) titrarea magneziului. Adăugînd unei soluţii amoniacale de magneziu şi indicator, o mică cantitate a unei sări de nichel, culoarea va vira de la roşu la roşu-violet şi va rămîne neschimbată în cursul titrării. Spunem în acest caz că nichelul „blochează" indicatorul.

$$\underset{\text{roşu}}{[MgJ]^-} + Ni^{2+} = \underset{\text{roşu—violet}}{[NiJ]^-} + Mg^{2+}$$

Adăugînd însă unei soluţii de nichel, mangan etc, o cantitate mai mare de complexon III, excesul acestuia va putea fi retitrat cu o soluţie de sulfat de magneziu. Virajul indicatorului de la albastru la roşu va fi în acest caz foarte net. Executăm în acest fel o dozare complexometrică prin retitrare. Dacă dorim să titrăm direct cu o soluţie de complexon,

adăugăm soluției ionilor amintiți cristale de complexonat de magneziu (după cum se vede din tabela 8, magneziul formează cu complexonul, complexul de stabilitatea cea mai redusă) și titrăm cu complexon magneziul deplasat conform reacției:

$$[MgY]^{2-} + Me^{2+} = [MeY]^{2-} + Mg^{2+}$$

Vom avea de afăcut aici cu o titrare complexometrică prin deplasare. Asemenea titrări se execută și în cazurile cînd soluția ionului de determinat nu poate fi adusă la *p*H-ul optim de funcționare a indicatorului (*p*H=9—10) fără ca vreo combinație a ionului să precipite.

Adăugarea complexonatului de magneziu și titrarea magneziului deplasat permite titrarea și a altor ioni (Hg^{2+}, Mn^{2+} Tl^{+}).

Titrări chelatometrice directe

Prepararea soluției 0,1 m de complexon III: 37,2 g complexon (Na_2 H_2 Y $2H_2O$) se disolvă în apă distilată și se aduce la 1000 ml.

Prepararea soluției tampon: 54 g clorură de amoniu și 350 ml hidroxid de amoniu 25 % se aduc cu apă la 1000 ml

Dozări în prezența murexidului ca indicator

Titrarea calciului: O soluție de ioni de calciu (concentrația în Ca^{2+} să fie mai mică decît 50 mg/l), se alcalinizează cu cîțiva ml de hidroxid de sodiu (*p*H ~ 12), se adaugă 0,1 g soluție solidă de indicator (vîrf de cuțit) și se titrează cu o soluție de complexon III pînă la virajul indicatorului de la roz la violet.

1 ml sol complexon III 0,1 *m* = 4,008 mg calciu.

Titrarea cuprului: Soluției de titrat (concentrația cuprului să fie mai mică decît 50 mg/1), care conține ioni de cupru, i se adaugă hidroxid de amoniu pînă la redizolvarea precipitatului format inițial și cristale de indicator pînă la culoarea verzui-galbenă. Se titrează pînă la violet. Virajul este foarte net.

1 ml sol complexon III 0,1 *m* = 6,357 mg cupru

Titrarea nichelului: Soluției de titrat (concentrația în Ni^{2+} să fie mai mică decît 50 mg/1), i se adaugă cîte 3 ml hidroxid de amoniu pentru fiecare 100 ml și cristale de indicator pînă la culoare galbenă. Se titrează pînă la violet.

1 ml sol 0,1 *m* complexon II = 5,869 mg nichel.

Titrarea cobaltului: Dozarea nu se poate executa decît la scară micro. Soluției neutre a ionilor de cobalt i se adaugă cîteva picături de acetat de amoniu concentrat și soluție 2 % de hidroxid de sodiu. În prezența indicatorului, soluția va lua o nuanță galbenă. Se titrează pînă la violet.

1 ml sol 0,01 *m* complexon III = 0,5894 mg cobalt

Dozări în prezența negrului eriocrom T ca indicator

Titrarea magneziului: Soluției ionilor de magneziu (concentrația în Mg^{2+} să fie mai mică decît 50 mg/l) i se adaugă cîte 5 ml soluție tampon (clorură de amoniu și amoniac) pentru fiecare 100 ml, 0,3 g indicator și se titrează cu complexon pînă la virajul în albastru.

1 ml sol 0,1 *m* complexon III = 2,432 mg magneziu.

(În apropierea punctului de echivalență, cînd soluția va lua o culoare de tranziție violet-albastră, se va titra mai încet, deoarece formarea complexului nu decurge instantaneu).

Titrarea zincului sau cadmiului: Soluției conținînd ioni de zinc sau cadmiu i se adaugă cîte 5 ml soluție tampon pentru fiecare 100 ml, 0,3 g indicator și soluția roșie se titrează pînă la virajul în albastru.

1 ml sol. 0,1 *m* complexon III = $\begin{cases} 6{,}538 \text{ mg zinc} \\ 11{,}241 \text{ mg cadmiu} \end{cases}$

Titrarea plumbului: Soluției conținînd ioni de plumb (concentrația în Pb^{2+} să fie mai mică decît 50 mg/1) i se adaugă o linguriță de tartrat de potasiu pentru a împiedica formarea hidroxidului de plumb. În continuare se procedează ca și în cazul zincului.

1 ml sol complexon III 0,1 *m* = 20.721 mg plumb.

Dozarea fierului în prezența acidului sulfosalicilic ca indicator

Soluția ionilor de fier (concentrația în Fe^{3+} să fie mai mică decît 50 mg/1) (Fe^{2+} trebuie oxidat în prealabil) se aduce la *p*H=2—3 (hîrtie cu roșu de Congo la albastru violet) se adaugă cîteva cristale de indicator, se încălzește la 40 — 50°C și se titrează pînă la culoarea galbenă.

1 ml sol 0,1 *m* complexon III = 5,385 mg fier

Dozări prin retitrare *Titrarea manganului, mercurului și taliului.* Soluției ionului metalic i se adaugă un exces de soluție de complexon III, excesul acestuia retitrîndu-se cu o soluție titrată de sulfat de magneziu. 1 ml sol 0,1 *m* complexon III = 5,493 mg mangan ; 20,061 mg mercur ; 20,439 mg taliu

Dozări prin deplasare *Titrarea stronțului* nu poate fi executată în prezența negrului eriocrom T ca indicator deoarece formează cu acesta un complex de stabilitate redusă. Dacă însă soluției conținînd ioni de stronțiu i se adaugă complexonat de magneziu, stronțiul deplasează magneziul și dozarea devine realizabilă. Este interesant de amintit că constantele de stabilitate ale complecșilor $[MgY]^{2-}$ și $[SrY]^{2-}$ sînt identice, iar deplasarea se datorește faptului că magneziul formează complecși cu amoniacul (de mică stabilitate) în timp ce stronțiul nu formează deloc asemenea complecși. Ca urmare echilibrul:

$$x(NH_3) + Sr^{2+} + [MgY]^{2-} \rightleftarrows [Mg(NH_3)_x]^{2+} + [SrY]^{2-}$$

va fi deplasat în spre dreapta.

Ca indicator se utilizează negrul ericrom T.

1 ml sol 0,1 *m* complexon III = 8,763 mg stronțiu.

Titrarea bariului. După părerea lui Schwarzenbach, titrarea nu este realizabilă deoarece stabilitatea complexului $[BaY]^{2}$ este inferioară aceleia a $[MgY]^{2-}$.

După alții și dozarea bariului se poate efectua cu o soluție care conține $[MgY]^{2-}$ și $[CaY]^{2-}$. (Compoziția soluției: 28,0 g complexon III, 2,6 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 1,9 g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 8 ml NaOH 50 % adus la 1000 ml cu apă lipsită de CO_2).

În cazul utilizării amestecului, echilibrul:

$$[MgY]^{2-} + [BaJ]^{-} \rightleftarrows [MgJ]^{2-} + [BaY]^{2-}$$
$$K: 10^{-8,7}\ 10^{-2,0} \qquad 10^{-7,6}\ 10^{-7,8}$$

Ca indicator se utilizează negrul eriocrom T

1 ml sol 0,005 *m* complexon III = 6,868 mg bariu

Dozări chelatometrice indirecte. *Titrarea sodiului* (micrometodă). Sodiul se precipită în felul cunoscut sub formă de zinc, uranil și sodiu. Precipitatul se filtrează, se spală, se dizolvă într-o cantitate mică de hidroxid de amoniu și se titrează zincul în felul descris mai sus. Se pot doza astfel foarte exact 20 — 250 g sodiu.

1 ml sol 0,001 *m* complexon III = 0,230 mg sodiu.

Titrarea fosfatului. Fosfatul se precipită ca $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, se filtrează și se spală; precipitatul se dizolvă într-o cantitate mică de HCl dil., soluția se diluează și după neutralizare cu amoniac se titrează magneziul în modul descris mai sus. Marele avantaj al acestei metode îl constituie faptul că dozarea poate fi efectuată și în prezența ionilor care precipită cu fosfatul (Fe^{3+}, Al^{3+}, Ce^{4+} etc) deoarece aceștia pot fi mascați cu complexon III înainte de precipitare.

1 ml sol 0,1 *m* complexon III = 3,098 mg fosfor

Titrarea sulfatului. Se precipită SO_4^{2-} în mediu slab acid folosind o cantitate cunoscută (în exces) dintr-o soluție de clorură de bariu. În soluția în care s-a depus precipitatul se poate retitra excesul de bariu cu complexon III. Cel mai potrivit însă este de a filtra precipitatul înainte de titrare.

1 ml sol 0,1 *m* complexon III = 9,606 mg SO_4^{2-}

Titrarea cianurilor. Soluției ionilor de cianură, i se adaugă o soluție de nichel de titru cunoscut, cînd se formează

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ mai stabil decît complexonatul de nichel, iar excesul de Ni^{2+} se retitrează cu complexon III. Dozarea poate fi executată în prezenţa Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-.

1 ml sol 0,1 *m* complexon III = 10,407 mg cianură

Titrarea argintului şi halogenilor. Ionul Ag^+ deplasează în mediul amoniacal nichelul din complexul :

$$2Ag^+ + [Ni(CN)_4]^{2-} = 2[Ag(CN)_2]^- + Ni^{2+}$$

Ionul Ni^{2+} deplasat poate fi titrat în felul descris. La determinarea halogenilor se determină întîi cu $AgNO_3$ halogenurile de argint, precipitatul se aduce într-o soluţie amoniacală şi după adăugarea unui vîrf de cuţit de cristale de $[Ni(CN)_4]^{2-}$ se titrează Ni^{2+} deplasat.

1 ml sol. 0,1 *m* complexon III = { 21,576 mg argint ; 7,0914 mg clorură ; 15,983 mg bromură

Artificii în chelatometrie (19)

1 Mascarea cu cianuri şi demascarea selectivă a cianurilor complexe. O serie de cationi ca Ag^+, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, etc., formează cianuri complexe foarte stabile. În consecinţă aceştia pot fi mascaţi cu cianură în cazul titrării Ca^{2+}, Mg^{2+}, Pb^{2+} sau Bi^{3+}. Este de menţionat că între cianuri şi complexanţi se poate stabili un echilibru conform următoarei reacţii :

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + [MgY]^{2-} \rightleftarrows [ZnY]^{2-} + Mg^{2+} + 4CN$$

căreia îi va corespunde constanta :

$$K = \frac{([ZnY]^{2-})[Mg^{2+}][CN^-]^4}{([Zn(CN)_4]^{2-})[MgY^{2-}]}$$

Din cauza existenţei acestei interacţiuni şi pentru deplasarea echilibrului spre stînga trebuie folosită pentru mascare un exces de cianură.

O problemă nu mai puţin interesantă prezintă demascarea selectivă a cianurilor complexe. Astfel poate fi realizată titrarea chelatometrică a zincului în prezenţa cuprului în soluţie de cianură întrebuinţînd aldehida formică pentru demascarea zincului [20]. Cianura complexă este disociată conform următorului echilibru :

$$[Zn(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4CN^-$$

Cu cianura, aldehida formică reacţionează în modul următor :

$$H_2CO + CN^- = H_2C\begin{matrix}O^-\\CN\end{matrix}$$

Şi astfel echilibrul de disociaţie a cianurii complexe va fi practic total deplasat spre dreapta, în soluţie rămînînd numai ionii Zn^{2+} respectiv Me^{2+}. Rezultate mai bune se pot obţine prin demascarea cu hidrat de cloral care reacţionează cu cianura conform ecuaţiei :

$$CCl_3COH + CN^- = CCl_3 - C\begin{matrix}H\\OCN\\O^-\end{matrix}$$

şi astfel descompune anumite cianuri complexe. Mai jos se trec în revistă proprietăţile cîtorva cationi faţă de complexon III, cloral şi cianură :

Ag^+ : formează un complexonat foarte labil. Astfel argintul nu jenează titrarea celorlalţi cationi în soluţie amoniacală Formează însă o cianură complexă foarte stabilă şi astfel poate fi utilizat pentru deplasarea tuturor metalelor (cu excepţia mercurului) din complecşii cianici.

Hg^{2+} : formează o cianură $[Hg(CN)_4]^{2-}$ foarte stabilă care nu reacţionează cu cloralul.

Cu^{2+} : formează o cianură incoloră. Nu reacţionează cu cloralul.

Mn^{3+} : Complexul manganului trivalent cu complexon nu poate fi deplasat cu cianură. Astfe se oferă posibilitatea de a titra manganul în prezenţa nichelului sau zincului.

Ni^{2+} : formează o cianură complexă foarte stabilă care nu reacţionează cu cloralul. Trece numai foarte încet din cianură în complexonat şi invers.

Co^{2+} : formează un complex cianic foarte stabil care nu reacţionează cu cloralul.

Zn^{2+} cianura complexă reacţionează uşor cu clorarul.

Exemple de dozări :

Titrarea manganului şi zincului (sau Cu^{2+}, Co^{2+} şi Ni^{2+}). Unei soluţii slab acide de zinc şi mangan i se adaugă o cantitate cunoscută dintr-o soluţie 0,1 *m* (eventual 0,01 *m*) de complexon III, se alcalinizează cu soluţia tampon şi excesul de complexon se retitrează cu o soluţie de sulfat de magneziu în prezenţă de eriocrom. In acest scop soluţiei de Zn^{2+} sau Mn^{2+}, i se adaugă o cantitate suficientă de cianură de potasiu în urma căruia culoarea roşie a soluţiei virează la albastru intens. După 5 minute se titrează cu sulfat de magneziu complexonul deplasat conform reacţiei :

$$[ZnY]^{2-} + 4CN^- + 2H_2O = [Zn(CN)_4]^{2-} + [H_2Y]^{2-} + 2OH^-$$

În mod similar se dozează cuprul, cobaltul şi nichelul alături de mangan.

Titrarea zincului alături de nichel, cobalt sau cupru. Se complexează cu cianură ionii metalici din soluţia neutră (tampon). Prin adăugarea unei soluţii saturate de cloral, în cîteva minute, tot zincul se va elibera şi va putea fi titrat cu complexon III. Într-o porţiune alicotă se determină suma celor două metale prin retitrarea excesului de complexon adăugat, cu sulfat de magneziu.

II. **Precipitări selective.** Este neîndoios că în cazul titrărilor chelatometrice, utilizarea precipitanţilor organici şi anorganici oferă mari posibilităţi în special atunci cînd avem de dozat o serie de componenţi în aceeaşi soluţie. Cu toate că şi în acest caz ne putem lovi de o serie de complicaţii cum ar fi de exemplu influenţa jenantă a culorii precipitatului format, fenomene de adsorbţie şi solubilizare a precipitatului, totuşi artificii de acest fel pot duce uneori la rezultate bune,

Exemple de dozări : *Titrarea bismutului, cadmiului şi zincului.* La diluţii mari, soluţia clorhidrică a unei sări de bismut este cantitativ hidrolizată în oxiclorură de bismut. Această sare este foarte puţin solubilă în complexon. Prin aceasta este dată posibilitatea de a doza cadmiul şi zincul în prezenţa bismutului. În principiu se procedează în felul următor : într-o porţiune a soluţiei se dozează prin adăugare de complexon şi retitrarea excesului, suma ambelor elemente (Bi + Zn ; Bi + Cd). O porţiune alicotă a soluţiei o diluăm cu apă la 250 — 300 ml. Se separă imediat un precipitat fin, alb de Bi O Cl. După adăugarea soluţiei tampon titrăm zincul cu complexon. Virajul în soluţia lăptoasă va fi foarte net mai ales atunci cînd la dozarea zincului cantitatea de bismut nu trece de 160 mg.

Titrarea cadmiului şi zincului. În soluţii slab amoniacale şi în prezenţă de complexon, dietilditiocarbamatul de sodiu (cupral) precipită cadmiul sub forma unui precipitat alb în timp ce zincul rămîne în soluţie. Se titrează întîi suma celor două metale. După adăugare de cupral, complexonul deplasat se titrează cu sulfat de magneziu. În mod similar se poate doza cuplul Pb — Zn precipitînd dietilditiocarbamatul de plumb.

III. **Metode extractive** Separarea elementelor jenante înainte de titrare poate fi executată şi prin extracţie cu un solvent selectiv. În acest sens s-a întrebuinţat cu succes cupralul ai cărui compuşi greu solubili sînt extractibili cu acetat de etil.

Astfel în vederea titrării zincului în aliajele de aluminiu se precipită acesta cu cupral dintr-o soluţie slab acidă, şi precipitatul se extrage cu acetat de etil. Fazei organice separate i se adaugă 50 ml apă şi zincul se deplasează cu o soluţie diluată de clorură mercurică. În faza apoasă vom avea după separare întreaga cantitate de zinc şi o anumită cantitate de clorură mercurică. Zincul se titrază chelatometric după o mascare prealabilă cu cianură şi demascare cu cloral.

Concluzii

În cele de mai sus s-a încercat a prezenta o vedere de ansamblu asupra teoriei titrărilor prin formare de combinaţii complexe în general şi practicii noii metode chelatometrice în particular.

Nu s-a tins spre o epuizare a literaturii asupra subiectului, mai ales în ceea ce priveşte partea practică, ci s-au prezentat doar cîteva exemple caracteristice cu scopul de a scoate în relief avantajele chelatometriei.

Dezvoltarea în continuare a unor asemenea procedee va permite rezolvarea cu succes a multor probleme dificile ale volumetriei.

Bibliografie

[1] *Murgulescu I. G., Drăgulescu C.* : Z. phys. chem. 185, 1939, 382.
[2] *Martell A. Cheberek S* : Anal. Chem. 26, 1954, 1692.
[3] * * * : Prospectul firmei B. Siegfried, Zofingen, Elveţia
[4] *Kuang L. Cheng R., Bray H.* : Soil Science, 72, 1951,448
[5] *Hanks I* : *Analyst* 77, 1952, 484.
[6] *Bunewitz J., Kenner Ch.* : Anal. Chem. 24, 1952, 1186.
[7] *Schwarzenbach G., Kampitsch E., Steiner R.* : Helv. Chim. Acta, 28, 1945, 1828
[8] *Lastovski R., Wainstein I. Deatlova N., Tenkina V. Kolpakova I.* : J.A.H. 10. 1955/128.
[9] *Iancovits L* : Magy. kem. Foly, 6, 1950, 191.
[10] *Schwarzenbach G., Ackermann H.* : Helv. Chim. Acta 30, 1947, 1798.
[11] *Schwarzenbach G.* : Helv. Chim. Acta 32, 1948. 839.
[12] *Sckwarzenbach G., Ackermann H.* : Helv. Chim. Acta 31. 1948. 1029.
[13] *Schwarzenbach G., Gysling H.* : Helv. Chim. Acta 32. 1949. 110. 1314.
[14] *Schwarzenbach G., Biedermann W.* : Helv. Chim. Acta. 1948. 1678.
[15] *Stiunckel T.B., Savinovski D.A., Iakimeţ E.M.* : Izvest Vsesoiuzn Teplotehn. Inst. 21, 1952, 22
[16] *Lydersen D., Gjems O.* : Z. anal. Chem. 138, 1953, 249.
[17] *Flashka H., Abdine H.* : Microchim. Acta, 46, 1956. 771.
[18] *Malat M., Suk V., Riba C.* : Chem. Listy, 48, 1954. 203.
[19] *Fribil R.* : Collection, 6, 1953, 789.
[20] *Kiumenen I., Merikants B.* : Chemist analyst, 41, 1952.

O METODĂ RAPIDĂ PENTRU DETERMINAREA POROZITĂŢII ŞI FISURILOR LA TABLA COSITORITĂ

Chim. O. COMERZAN, şi Expert. I. GOLDHAAR

din Direcţia Miliţiei Capitalei

CONTROLUL acoperirilor galvanice, respectiv stabilirea fisurilor şi porozităţii tablei cositorite, constituie o problemă importantă pentru industria conservelor alimentare, prin analiza materialelor folosite pentru confecţionarea recipientelor (cutiilor de conserve).

STAS 900—51 clasifică tabla folosită la confecţionarea cutiilor de conserve din punct de vedere al porilor pe cm^2.

Dintre metodele curente folosite de laboratoarele fabricilor de conserve, se poate reţine următoarea :

După degresarea în prealabil a suprafeţei de analizat, se aplică o hîrtie de filtru îmbibată într-o soluţie de gelatină-glicerină-fericianură de potasiu, lăsîndu-se în contact 6 ore. În urma reacţiei care se produce în zona unde au fost pori, hîrtia de filtru se colorează în albastru (albastrul lui Turnbull) din cauza reacţiei :

$$3Fe^{2+} + 2\ [Fe\ (CN)_6]^{3+} = Fe_3\ [Fe\ (CN)_6]_2$$

Soluţia folosită are următoarea compoziţie :

7,5 g gelatină, 2,5 g glicerină, 1 g fericianură de potasiu, 100 ml apă distilată.

Institutul de cercetări alimentare de la Băneasa a modificat această metodă, folosind un amestec de gelatină şi fericianură de potasiu, şi anume : 3 g fericianură de potasiu, 10 g gelatină şi 100 ml apă distilată.

După această metodă, timpul necesar unei analize se reduce de la 6 ore la circa 3 ore.

S-a încercat scurtarea timpului, folosindu-se o soluţie de 1 % fericianură de potasiu şi o soluţie 0,5 % clorură de sodiu, timpul de lucru reducîndu-se la 2 ore.

Descriera noului procedeu

1. *Consideraţii teoretice* : se ştie că prin aplicarea electrolizei se grăbeşte orientarea ionilor către poli, reacţia avînd loc imediat. Analiza electrografică constă tocmai în trecerea componentelor unor aliaje, prin dizolvarea anodică a probelor sub formă de ioni şi fixarea acestora pe hîrtie de filtru sau gelatină.

2. *Descrierea aparaturii.* Pentru efectuarea analizei electrografice, am construit aparatul atătat în fig. 1, compus dintr-un stativ de susţinere din fontă *3* un şurub de reglare a distanţei dintre poli *1*, *2* bornele (pozitivă şi negativă), o placă mobilă de plumb cu rol de anod, *4* o placă fixă de aluminiu cu rol de catod, 5, o placă izolatoare de pertinax între catod şi masă *6*.

Mai este necesară o sursă de curent continuu ; un acumulator de 6—9 V dă rezulate bune.

3. *Modul de lucru.* Pentru determinările privind porozitatea şi fisurile tablei cositorite, se procedează astfel :

a) *Pregătirea probei pentru analiză* :

— o bucată de tablă de 10 × 10 cm se spală cu apă şi săpun, fără perie ;

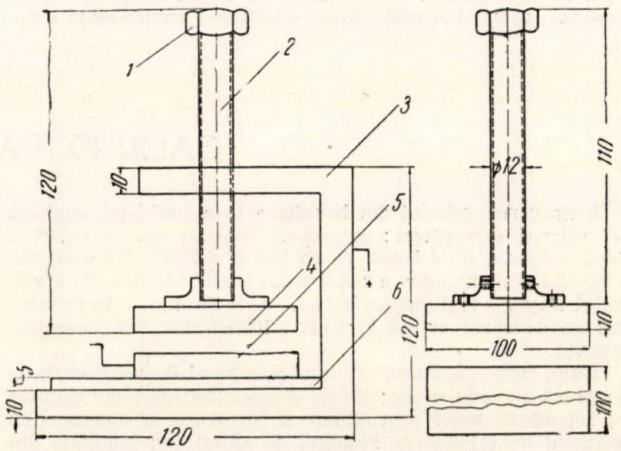


Fig. electrografului :
1 — ebonit ; *2* — fier ; *3* — fontă ; *4* — plumb ; *5* — aluminiu ; *6* — pertinax.

— se lasă într-o capsulă de porcelan sau un cristalizor cu o soluţie 5 % acid sulfuric, pentru degresare :

— se spală cu apă distilată ;

— se spală cu un amestec de alcool şi toluen, 1 :1.

b) *Pregătirea hîrtiei de filtru.* În cazul determinării porozităţii la tabla de fier cositorită, se întrebuinţează drept reactiv soluţia de fericianură de potasiu. În locurile unde

tabla de fier rămîne descoperită datorită imperfecţiunii stratului de cositor, se produce reacţia dintre fier şi reactivul cu care este impregnată hîrtia de filtru, iar pe aceasta rămîne amprenta fisurii sau a porilor sub forma unor dîre sau puncte albastre.

Hîrtia de filtru poate fi pregătită din timp prin impregnare cu o soluţie de 5 % fericianură de potasiu. La momentul

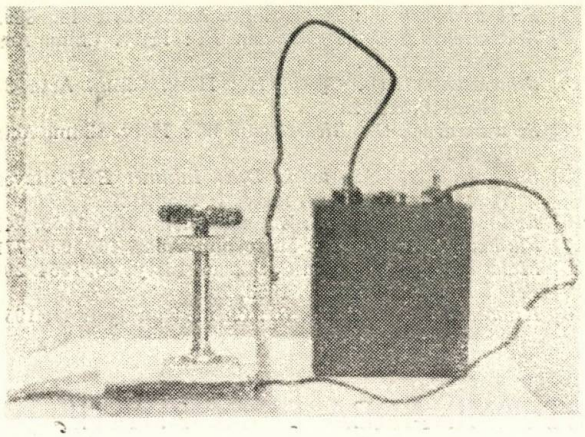


Fig. 2 Aparatul în timpul funcţionării

folosirii, ea se umezeşte puţin, apoi se aşează pe suprafaţa metalică de cercetat, care în prealabil a fost degresată; între hîrtia cu reactivul şi suprafaţa de cercetat contactul să fie cît mai etanş.

Placa se aşează apoi cu hîrtia de filtru aplicată peste catod (placa de aluminiu), anodul venind direct în contact cu cealaltă suprafaţă de tablă. După ce s-a făcut legătura cu bornele acumulatorului — plusul acumulatorului fiind aplicat la placa de plumb, iar minusul la placa de aluminiu — se realizează contactul prin manevrarea şurubului ce reglează distanţa dintre anod şi catod (fig. 2). Reacţia se produce în 5—15 secunde.

În fig. 3 se arată drept exemplu o electrogramă pentru o tablă cositorită cu pori şi fisuri.

Avantajele metodei

1. Reduce timpul de analiză de la 6 sau 2 ore la 5—15 secunde, permiţînd prin aceasta efectuarea analizelor în serie.

2. Analiza poate fi uşor repetată, întrucît prin analiză proba nu se distruge.

3. Rezultatele obţinute sînt precise.

4. Metoda este sensibilă.

5. Se poate folosi şi pentru identificarea altor incluziuni (incluziuni nemetalice) şi se poate extinde şi la alte analize (analiza tablei de oţel, analiza aliajelor şi a minereurilor etc)

Fig. 3 Electrograma unei probe de tablă cositorită cu pori şi fisuri

6. Metoda necesită un utilaj simplu, uşor de realizat şi de mînuit, portabil şi ieftin.

Această metodă de lucru este una din aplicaţiile analizei electrografice pe care o folosim şi la stabilirea compoziţiei aliajelor, sortarea aliajelor feroase şi neferoase, analiza unor urme metalice din pulberi precum şi alte aplicaţii ce sînt în studiu şi în curs de experimentare. De asemenea, studiăm aplicarea acestei metode pe linie de chimie criminalistică, folosind cu mult succes reactivi organici specifici.

Lucrarea a fost aprobată pentru aplicare în cadrul direcţiei generale a conservelor din M. I. A. la 14. XII. 56.

GALIU EXTRAS DIN BAUXITE

Extragerea galiului din bauxite este o problemă studiată de diferiţi cercetători: procedeele propuse nu au putut fi însă aplicate, fiind legate de cheltuieli ridicate. Un procedeu economic de extragere a galiului din leşiile alcaline ale procesului Bayer a fost propus de Pierre de la Breteque, în lucrarea lui de doctorat ţinută la Universitatea din Aix, Marseille, Franţa.

După cum este cunoscut, după procedeul Bayer, bauxita se tratează cu sodă şi var; soluţia de aluminat de sodiu rezultat se separă de noroi prin agitare şi filtrare şi se amestecă cu germeni de cristale de hidroxid de aluminiu; jumătate din cantitatea de aluminiu cristalizează ca trihidrat de alumină, iar cealaltă jumătate este introdusă din nou în circuit, spre a fi tratată cu var şi sodă.

Cînd soluţiile de aluminat de sodiu sînt recirculate, concentraţia în galiu şi în alţi componenţi minori creşte; excesul de impurităţi este eventual prelucrat odată cu alumina, scăzînd astfel puritatea acesteia.

După procedeul Breteque, soluţia de aluminat de sodiu imediat, înainte sau după cristalizare, este supusă electrolizei în celule cu catod de mercur; galiul se depune pe catod şi prin agitarea la care este supusă soluţia, pătrunde în mercur, astfel încît pe suprafaţa acestuia nu se poate depune un depozit mai mare de galiu. Soluţia este apoi decantată sau filtrată; rezultă o parte solidă, bogată în vanadiu şi o soluţie de aluminat de sodiu, purificată, care reintră în ciclul procesului Bayer.

Galiul se extrage apoi din catodul de mercur prin tratarea acestuia cu o soluţie de hidroxid de sodiu, fierbinte. Atît mercurul, cît şi galatul de sodiu sînt apoi supuse electrolizei pentru obţinerea atît a mercurului de puritatea cerută pentru a reintra în proces, cît şi a galiului pur.

Lucrarea lui Breteque arată că lucrînd cu catod de mercur şi anod de nichel, electroliza poate fi efectuată la 40 ... 50°C, cu o densitate de curent la catod de 0,45 A/dm² şi la anod de 20—60 A/dm². Este necesară o agitare suficientă pentru pătrunderea depozitului de galiu în interiorul catodului de mercur, însă nici prea puternică ca să împrăştie mercurul în picături. Consumul de curent este de 80 Wh/g galiu.

Breteque a arătat că acest procedeu se poate aplica bauxitelor cu 0,007 % Ga. Din 10 t de bauxită, folosind un curent electric de 60 kWh, se pot extrage 600 g de galiu şi subprodus 2,5 kg vanadiu (sub formă de V_2O_5).

CONTRIBUŢIE LA STUDIUL PURIFICĂRII ULEIULUI DE TEREBENTINĂ SULFAT, DIN ŢARĂ

Dr. ing. I. CORNEA, ing. V. HIRSCH şi chim. ELSA RABINOVITZ

Uleiul de terebentină este cunoscut ca un produs cu utilizări multiple în industria chimică.

În afară de utilizarea lui ca solvent în industria lacurilor, vopselelor, cernelurilor, unsorilor (crema de ghete), în industria textilelor la imprimarea ţesăturilor, în industria cauciucului, uleiul de terebentină datorită mai ales conţinutului său în pineni, este utilizat ca materie primă în diferite sinteze organice.

Astfel se folosesc cantităţi mari de ulei de terebentină la prepararea camfenului, produs intermediar pentru fabricarea camforului sintetic şi a acetatului de izobornil, substanţă mirositoare sintetică, precum şi la prepararea tiocianatului de izobornil — tanitul — folosit ca insecticid.

De asemenea, prin clorurarea înaintată a camfenului se obţine alt insecticid — toxafenul — produs cu întrebuinţări multiple şi importante.

O altă utilizare a pinenilor din uleiul de terebentină o constituie sinteza terpineolului, produs folosit în cantităţi mari în industria de parfumerie.

Prin polimerizarea pinenilor (Friedel Crafts) se obţin răşini sintetice utilizate în industria lacurilor, vopselelor etc.

Uleiul de terebentină rezultă în general din distilarea răşinii obţinută de la rezinajul diferitelor specii de conifere, în retortă rămînînd colofoniul.

O sursă importantă de obţinere a uleiului de terebentină cu conţinut în pineni, o constituie pentru ţara noastră terebentina brută, obţinută ca produs secundar la fabricarea celulozei după procedeul sulfat şi sodă-sulf.

La fabricarea celulozei după procedeul sulfat, uleiul de terebentină conţinut în lemn este antrenat în timpul degazării fierbătoarelor odată cu vaporii şi gazele rezultate în cursul fierberii.

Pentru recuperarea în cantităţi cît mai mari a uleiului de terebentină este necesar să se ia măsuri speciale de condensare a produselor de degazare a fierbătoarelor. Se recomandă efectuarea a 2 degazări şi anume: prima de la 3 la 2,5 at, numită „degazarea pentru terebentină" şi a doua de la 4,5 la 4 at.

În timpul acestei din urmă degazări se elimină din fierbător, pe lîngă compuşii terpenici şi cantitatea cea mai mare a compuşilor cu sulf. Prin efectuarea raţională a degazărilor şi printr-o condensare corespunzătoare, se poate realiza o recuperare totală a uleiului de terebentină şi o folosire cît mai înaintată a căldurii vaporilor şi a gazelor pentru încălzirea apei destinate spălării celulozei.

Din datele citate în literatură rezultă că la tona de celuloză se pot obţine după specia lemnului, următoarele cantităţi de ulei de terebentină sulfat brut:

Lemn de molid	1,4 — 1,9 kg
Lemn de pin	7 — 12 kg

Desigur că randamentul în ulei de terebentină sulfat, variază în mare măsură cu specia de lemn prelucrată, care la rîndul ei este influenţată de natura solului, timpul de tăiere, vîrsta lemnului etc.

De asemenea, o importanţă deosebită o are procedeul de fierbere a lemnului şi eficacitatea instalaţiei de recuperare a produselor volatile respective.

Uleiul de terebentină sulfat brut nu poate fi folosit ca atare în toate aplicaţiile ce le are, aşa cum s-a arătat mai sus, datorită în primul rînd conţinutului în compuşi organici cu sulf, ca: sulfatul de dimetil, metil-mercaptanul şi dimetildisulfatul, produşi, care chiar în cantităţi mici, imprimă uleiului de terebentină un miros neplăcut şi caracteristic.

Pentru a obţine din uleiul de terebentină sulfat brut un ulei similar uleiului de terebentină ce se obţine prin rezinaj, el trebuie supus unor operaţii de purificare fizico-chimice.

Metodele citate în literatură pentru dezodorizarea uleiului de terebentină sulfat brut pot fi astfel grupate:

a. Distilarea fracţionată a uleiului brut.
b. Aerarea uleiului brut.
c. Tratarea cu raze ultraviolete.
d. Rafinarea cu acid sulfuric.
e. Tratarea cu agenţi oxidanţi în vederea distrugerii sau a precipitării compuşilor cu sulf.
f. Tratare cu alcali.
g. Tratarea cu etilendiamină.
h. Rafinarea selectivă cu solvenţi din clasa derivaţilor furanului.
i. Îndepărtarea compuşilor cu sulf prin adsorbţie (cărbune activ, gel de siliciu).

Dintre aceste metode, distilarea fracţionată a uleiului brut prezintă importanţă prin aceea că elimină în parte produşii urît mirositori. Totuşi, uleiul de terebentină astfel obţinut nu poate fi folosit ca atare fără un tratament chimic de purificare.

De altfel, este bine cunoscut faptul că prezenţa metilmercaptanului este identificată pe cale olfactivă la o concentraţie de 400 milionimi de miligrame.

La alegerea tratamentului chimic trebuie avut în vedere ca să se aplice acele metode, care să nu aibă influenţă asupra structurii chimice a componenţilor din uleiul de terebentină brut, şi anume în special asupra pinenilor.

Astfel, prin tratarea cu acid sulfuric se poate produce pe de o parte polimerizarea pinenilor, iar pe de altă parte, sulfurile care trebuie să fie îndepărtate se pot transforma în disulfuri, compuşi mai stabili decît sulfurile.

Pe de altă parte, metodele fizice citate, ca: metoda prin aerare, radiaţia ultravioletă etc, nu au dat rezultatele dorite, nereuşindu-se îndepărtarea mirosului urît şi fiind însoţite de pierderi mari, datorită volatilităţii uleiului de terebentină şi a polimerizării, care modifică compoziţia produsului.

În această lucrare sînt arătate rezultatele obţinute la prepararea unui ulei de terebentină de calitate corespunzătoare sintezelor organice pornind de la terebentina sulfat brut. Este vorba de sintezele organice care folosesc ca materie primă pinenii, şi în special de sinteza terpineolului, produs sintetic cu miros de liliac, pentru care se cere un ulei de terebentină complet lipsit de orice miros neplăcut.

Uleiul de terebentină sulfat brut folosit în această lucrare a fost obţinut de la întreprinderea „Reconstrucţia" din Piatra-Neamţ.

Uleiul de terebentină sulfat brut a avut următoarele caracteristici:

Aspect	lichid limpide
Culoare	brun roşcat
Miros	puternic, displăcut
D_{20}^{20}	0,8784
αD_{20^0}	— 6,5.

La distilare s-au obţinut următoarele fracţiuni:

Punct iniţial	130°
Între 130 ... 155°C au distilat	12%
Între 155 ... 165°C au distilat	46%
Între 165 ... 173°C au distilat	22%
Peste 173°	19%

Uleiul de terebentină brut a fost supus unei antrenări cu vapori de apă, în vederea separării uleiului de terebentină de produsele greu antrenabile, obţinîndu-se în proporţie de 80 % un ulei cu următoarele caracteristici :

Aspect	lichid limpede
Miros	puternic displăcut
D_{20}^{20}	0,8699
αD_{20°	— 10,2

La distil are s-au obţinut următoarele fracţiuni :

Punct iniţial	145°C
Între 145 ... 155°C au distilat	8,75 %
Între 155 ... 165°C au distilat	68,85 %
Între 165 ... 175°C au distilat	13,7 %
Peste 175°C	8,7 %

Prin antrenarea cu vapori de apă s-a obţinut deci *un ulei îmbogăţit* în fracţiunea pinenică *) dar cu un miros neplăcut şi necorespunzător scopurilor propuse.

Pentru a se îndepărta acest miros s-a supus terebentina antrenată următoarelor procedee de purificare :

a) *Tratarea cu cărbune activ.* Rezultatele obţinute nu au fost satisfăcătoare.

b) *Tratarea terebentinei cu agenţi oxidanţi.* A fost ales drept agent oxidant o soluţie de hipoclorit de sodiu. Prina cest procedeu s-a obţinut o indepărtare totală a mirosurilor străine.

S-a preferat utilizarea hipocloritului de sodiu faţă de alţi oxidanţi propuşi în literatură, ca : clorura de var etc, deoarece după rafinare se obţine o separare perfectă a straturilor de apă — ulei, ceea ce uşurează foarte mult metoda de lucru.

S-a încercat aceeaşi metodă de rafinare şi direct asupra uleiului de terebentină sulfat brut, obţinîndu-se şi în acest caz rezultate bune.

Hipocloritul de sodiu folosit a fost o soluţie conform STAS 918 — 50 cu un conţinut de 12,5 % clor activ.

Dezodorizarea se datoreşte acţiunii de oxidare a hipocloritului de sodiu, care formează sulfone şi acizi sulfonici corespunzători, nemirositori şi solubili.

Astfel, sub acţiunea oxidantă, tioalcoolii trec în acizi sulfonici, după reacţia :

$$R.S.H + 3\ [O] \rightarrow R.SO_3H$$

*) Punctele de fierbere a pinenilor indicate în literatură sînt :
α pinen . . . . . 155...156°C
β pinen (nopinen) 163...164°C

După rafinare, uleiul de terebentină a fost supus unei antrenări cu vapori de apă, iar uleiul obţinut a prezentat următoarele caracteristici :

Aspect	lichid limpede
Culoare	galben deschis
Miros	caracteristic de terebentină
D_{20}^{20}	0,8585
αD_{20°	— 10,2

La distilare s-au obţinut următoarele fracţiuni :

Punct iniţial	140°C
Între 140 ... 155°C au distilat	5 %
Între 155 ... 165°C au distilat	71,6 %
Între 165 ... 173°C au distilat	10,2 %
Peste 173°C	13,2 %

Raportat la uleiul de terebentină sulfat iniţial, s-a obţinut un randament de 60 — 65 %.

Din acest ulei de terebentină s-a obţinut prin procedeul curent de fabricare un terpineol de calitate corespunzătoare STAS 4348 — 54.

În concluzie, din acest prim studiu considerăm că problema obţinerii uleiului de terebentină din uleiul brut, rezultat la fabricarea celulozei sulfat prezintă interes pentru industria chimică. Este necesar însă pentru acest scop ca recuperarea acestei terebentine să se facă la fabrica de celuloză în condiţii corespunzătoare, pentru a se obţine cantitatea maximă de terebentină care rezultă din operaţia de fierbere a celulozei după procedeul sulfat.

Dintre toate metodele de rafinare a terebentinei sulfat brut citate în literatură şi experimentate de noi. oxidarea cu hipoclorit de sodiu dă cele mai bune rezultate.

Urmează ca într-un studiu viitor să fie prezentate datele cu privire la componenţa chimică a uleiului de terebentină sulfat indigen.

Bibliografie

[1] *Cornea I.*, şi *Clătici E.* : Cercetări cu privire la obţinerea terebentinei, pinenilor şi cimenului din produsele volatile de la fabricarea celulozei sulfat şi sodă sulf. Analele ICEIL, 1952, Edit. Tehnică.

[2] *Vasecikin V. S.* :Tehnologia substanţelor extrase din lemn Moscova, 1944.

[3] *Guenther E.* : The essential oils, vol. II. The Constituents of essential oils. New-York, 1949.

[4] *Lupan St,. Petcov N.* : Tehnologia produselor clorosodice. Editura tehnică, 1956.

[5] *Collins T. T., Schmitt M. G.* :The Paper Industry and Paper World, decembrie 1944.

[6] *Collins T. T., Schmitt M. G.* : The Paper Industry and Paper World, martie, 1945.

[7] *Gnamm H.*: Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, Stuttgart 1943.

UN APARAT PENTRU DETERMINAREA BENZENULUI ŞI A SOLVENŢILOR IN GAZE

Ing. I. BARBU şi Chim. GABRIELA REINHORN

IN cadrul secţiilor chimice ale uzinelor de gaze şi cocsochimice se impune determinarea conţinutului de benzen brut în gaze. Aceeaşi problemă se pune îndiferite uzine chimice şi în industria petroliferă, unde se cere determinarea în gaze sau în aer a benzenului, vaporilor de benzină, acetonă sau a altor solvenţi. Pe lîngă unele metode moderne de determinare continuă a conţinutului de benzen sau solvent prin interferometrie, care cer o aparatură mai scumpă şi mai complicată, cea mai mare răspîndire o are metoda simplă de adsorbţie pe cărbune activ.

Această metodă caracterizată prin simplitate şi rapiditate, pe lîngă o exactitate remarcabilă, a înlăturat toate celelalte metode care au fost propuse (cu alcool după Bunsen, Hempel etc, metoda cu dinitrobenzen după Harbeck — Longvey sau altele) şi se practică azi în marea majoritate a uzinelor şi laboratoarelor care se ocupă cu această problemă.

Pentru efectuarea determinării se folosesc diferite aparate propuse de Bahr (Stahl und Eisen *43*, 404, [1923), de Kattwinkel (Brenstoffchemie *5*, 102,' 1924) de Weindel şi Gollmer (Brennstoffchemie *8*, 136, 1928) etc.

Aceste aparate, bazate toate pe aceleaşi principii constructive, au suferit de-a lungul timpului diferite modificări. Aparatul Kattwinkel, cel mai răspîndit, foloseşte cartuşe de alamă încărcate cu cărbune activ, care după captarea benzenului sînt supuse desorbţiei prin tratare cu vapori de apă supraîncălziţi în aparatura din fig. 1.

Aparatul este simplu, se manevrează uşor, însă îmbinările cu şlif metalic şi etanşările în zona supraîncălzitorului reprezintă puncte de minimă rezistenţă, care mai ales la o întreţinere îndelungată duc la neetanşeităţi şi pierderi. Pentru a remedia deficienţele acestui aparat şi pentru a evita încălzirile cu flacără, am construit un aparat bazat pe acelaşi principiu, din sticlă, cu îmbinări rodate şi încălzire electrică.

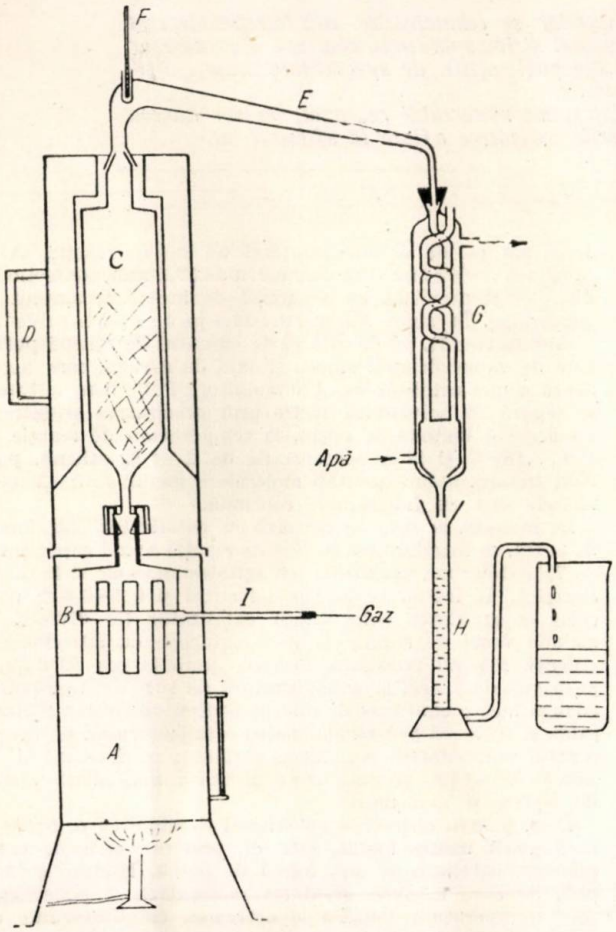


Fig. 1 Aparat Kattwinkel metalic încălzit cu gaz: *A* — generator de abur, din alamă; *B* — supraîncălzitor (alamă); *C* — cartuş de adsorbţie (alamă) *D*; manta termoizolatoare; (aluminiu); *E* — tub de legătură (alamă); *F* — termomentru; *G* — refrigerent; *H* — vas florentin; *I* — arzător circular.

După cum se vede din figură, aparatul se compune dintr-un balon *A* (cu două sau trei gîturi) pentru producerea vaporilor, cu încălzire pe reşou electric sau prin încălzire directă cu curent alternativ în masa de apă. Cartuşul de sticlă *B*, pentru cărbune activ, este legat de balonul *A* printr-o îmbinare de sticlă rodată şi este încălzit la 270....350°C printr-o manta *M* cu şase rezistenţe, tip luminare, sau printr-o încălzire cu infraroşu. Condensarea se face în mod obişnuit ca şi la aparatul Kattwinkel în refrigerentul *G*. Un termometru *F*, aşezat în partea superioară a cartuşului *B*, permite controlul temperaturii desorbţiei benzenului de pe cărbune activ.

Acest aparat are avantajul că poate fi realizat din resurse nterne, înlocuindu-se un aparat de import şi făcîndu-se economie de materiale neferoase.

Încălzirea directă a zonei cărbunelui activ prin radiaţie, la temperatura prescrisă (270....350°C) a putut evita folosirea zonei de supraîncăzire pentru vaporii de apă, realizîndu-se un mers constant, regulat şi liniştit al aparatului.

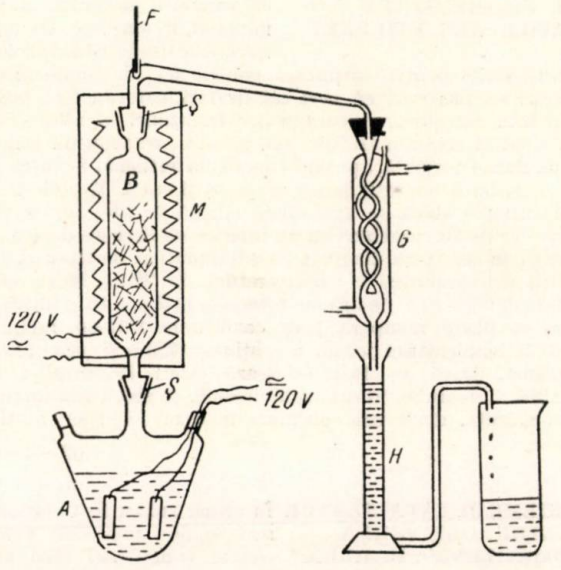


Fig. 2 Aparat pentru determinarea benzenului, din sticlă, cu încălzire electrică: *A* — balon cu trei gîturi, din sticlă; *B* — cartuş de sticlă pentru cărbune activ; *G* — refrigerent; *F* — termometru; *M* — manta de încălzire cu rezistenţe; *S* — şlif de sticlă rodată; *H* — vas florentin

În determinări paralele, rezultatele obţinute sînt identice cu cele obţinute cu aparatul original.

Aparatul poate fi folosit în mod identic pentru determinările conţinutului de solvenţi în orice fel de gaze sau în aer.

UN NOU MEDICAMENT

În cercetările sale din domeniul ligninei, K. Kratzl, de la Universitatea din Viena, a descoperit la un produs de degradare a ligninei, proprietăţi farmaceutice de deosebită importanţă.

Făcînd sinteza amidelor acidului vanilic şi a derivaţilor săi, Kratzl şi colaboratorii săi au găsit că dietil-amida acidului vanilic poate fi folosită drept medicament al presiunii arteriale şi a respiraţiei, pe care le poate stimula simultan. Noul medicament„ Vandid", pare, să fie de 15 ori mai activ decît coramina şi de 4 ori mai activ decît cardiazolul; de asemenea s-a găsit că „Vandid"-ul are un efect asupra presiunii sîngelui de 20 de ori mai bun decît dietil-amida acidului protocatechic şi de 15 ori decît cel al acidului veratric.

Din punct de vedere clinical, Kratzl a arătat că noul medicament se poate aplica cu succes şi la intoxicaţii cu barbiturice alţi hipnotici sau oxid de carbon. Altă aplicaţie a lui este în pediatrie, mai ales în cazurile de „cianoză" la naşteri premature.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Macromolecule

OBȚINEREA PRODUSELOR DE POLIMERIZARE VOLATILE ALE ETILENEI Cercetările recente au arătat că compușii organici ai aluminiului, în amestec cu tetraclorură de titan sînt catalizatori foarte activi pentru obținerea polietilenei. În cursul acestor lucrări s-a observat că acei catalizatori, care au fost preparați prin amestecarea compușilor trialchilici ai aluminiului cu esteri ai acidului titanic, sau zirconic, transformă etilena, la presiunea normală, aproape complet în butilenă. Se formează pe lîngă butilenă ceva hexen și octen și cca 2 % polietilenă. De exemplu dacă se introduce etilenă în 250 ml solvent (amestec de hidrocarburi cu un interval de fierbere de 180 . . . 240°C), în care s-au dizolvat 10 g tetrabutilat de titan și 20 g trietil de aluminiu, la temperatura de 70 . . . 90°C, cu o viteză de 36—40 l pe oră, se formează în 2 ore 45 g butilenă, care se poate recupera prin condensare într-un recipient răcit la temperatură joasă. Se obțin cca 2/3 α și cca 1/3 β - butilenă. Dacă se întrebuințează esteri izopropilici sau hexilici ai acidului titanic sau zirconic, se obțin randamente mai scăzute, decît cele obținute în cazul esterilor butilici.

03—4—006

SISTEME DE CATALIZATOR PENTRU OBȚINEREA POLIETILENEI „MARLEX" În ultimi ani au fost elaborate mai multe procedee pentru sinteza polietilenei fără utilizarea presiunii sau la presiuni joase. Una dintre aceste metode este cea descoperită de cercetătorii firmei Phillips Petroleum Co. din S.U.A., care folosește drept catalizator oxid de crom pe un suport, întrebuințînd astfel prima dată un catalizator solid în fază heterogenă.

Catalizatorii oxid de crom pe suport, pot fi folosiți cu succes la polimerizarea unui număr mare de hidrocarburi nesaturate. Ei acționează asupra tuturor olefinelor cu legătură dublă în poziție 1, care conțin cel mult 8 atomi de carbon și care nu prezintă ramificații mai aproape de legătura dublă, decît în poziție 4. La polimerizarea etilenei se obțin polimeri, care în funcție de condițiile reacției, au greutăți moleculare medii între 10 000 și 140 000, sau chiar mai mari. Aceștia sînd polimeri liniari, spre deosebire de copolimerii etilenei cu propilenă sau 1-butenă, care au o structură ramificată. Diolefine ca de exemplu butadiena și izoprenă pot fi, de asemenea, polimerizate cu ajutorul catalizatorilor „Marlex", obținîndu-se substanțe solide, cornoase, casante.

Catalizatorul folosit constă din oxid de crom pe un suport de silice-alumină cu un conținut de 2—3 % crom. Mărirea conținutului în crom peste acest conținut, nu cauzează o mărire a activității catalizatorului. Proporția între silice și alumină este de 90 : 10 la catalizatorii cei mai eficaci, însă și aci variațiunile largi în compoziția suportului sînt admisibile. Au fost încercate drept suport în loc de silice-alumină și silice, alumină, oxid de zirconiu și oxid de toriu, fără a putea constata însă vreun avantaj. Un suport de alumină, tratat cu acid fluorhidric, dă o polietilenă cu o greutate moleculară mai mare, decît un suport de silice-alumină, în condiții de polimerizare identice.

În laborator au fost executate două feluri de încercări cu noul catalizator : s-a lucrat în pat fix cu catalizator granulat, sau cu o pastă de catalizator, cu agitare mecanică. La prima metodă se întrebuințează un vas de reacție, avînd lungimea de 600 mm și un diamentru de 37,5 mm, confecționat din oțel și prevăzut cu o cămașă de încălzire, umplut cu catalizator. În acest vas se introduce pe de o parte solventul (o hidrocarbură), pe de altă parte curentul de etilenă purificată de vapori de apă, oxigen și oxid de carbon, care acționează asupra catalizatorului ca inhibitori. Polietilena obținută se separă de solvent la răcire prin precipitare și filtrare. La această metodă se obțin, la temperatura de reacție de 150 . . .180°C și la o concentrație de 2—4 % etilenă, polimeri friabili, avînd greutăți moleculare mediii de 5—20 000. Metoda este cu funcționare continuă.

La metoda, la care se lucrează cu catalizator sub formă de pastă, se întrebuințează vase de reacție avînd capacitatea de 750—1500 ml, prevăzute cu agitator mecanic și încălzire electrică. Se introduce în vas solventul și 0,2—0,6 % (calculat la greutatea solventului) catalizator fin divizat, se închide vasul de reacție și apoi se începe cu introducerea etilenei, mărind presiunea acesteia pînă la cca 30 kg/cm^2 în decurs de 1 oră, la o temperatură de sub 150°C. Apoi se adaugă încă o cantitate de solvent pentru dizolvarea polimerului, se filtrează pentru eliminarea catalizatorului, se răcește pentru precipitarea polietilenei obținute, se filtrează și se usucă. Se obțin produse cu o greutate moleculară medie de 40 000 și mai mult.

Deci, pentru obținerea polietilenei flexibile cu o greutate moleculară medie înaltă, este de preferat metoda, care folosește catalizatorul sub formă de pastă. Factorii principali, de care depinde greutatea moleculară a polietilenei sînt : temperatura folosită la activarea catalizatorului cu aer, temperatura și presiunea. În ceea ce privește temperatura de activare, s-a putut constata că greutatea moleculară medie a polimerului descrește paralel cu mărirea temperaturii de activare. S-a constatat, de asemenea, că prin creșterea temperaturii de reacție, greutatea moleculară a polietilenei scade. Astfel la 110°C s-a obținut un produs cu o greutate moleculară medie de 100 000, pe cînd, în aceleași condiții, la 170°C, produsul rezultat a avut o greutate moleculară de numai 25 000. Cercetările au arătat că greutatea moleculară medie crește paralel cu creșterea presiunii.

La polimerizarea etilenei cu catalizatori de tip „Marlex" nu se formează produse secundare. Polietilena obținută conține mai puțin de 1,5 % polimeri de greutate moleculară joasă, care se dizolvă la temperatura ordinară în hidrocarburi.

În afară de etilenă, au fost încercate și alte hidrocarburi olefinice la polimerizare cu catalizatori „Marlex" în pat fix, în special propilenă, 1-butenă, 1-pentenă, 4-metil-1-pentenă și 1-hexenă. S-au obținut produse cu greutăți moleculare mai joase decît cele obținute la polimerizarea etilenei. Temperatura optimă de polimerizare la aceste hidrocarburi olefinice este mai joasă decît cea necesară la etilenă. Majoritatea polimerilor obținuți sînt compuși semisolizi, lipicioși.

Prin adăugarea cantităților mici (pînă la 15 %) de olefine avînd legătura dublă în poziția 1, la etilenă se obțin copolimeri solizi, care sînt mai flexibili decît copolimerii etilenei. Majoritatea copolimerilor au fost sintetizați cu catalizator în pastă. Greutățile moleculare medii la copolimeri din etilenă cu 10 % propilenă sînt mai mici decît la polietilena obținută la aceeași temperatură de reacție. Flexibilitatea copolimerilor crește paralel cu descreșterea temperaturii de reacție. Greutatea moleculară medie a copolimerilor variază între 65 000 la temperatura de reacție de 110°C și 40 000 la 132°C.

03—4—007

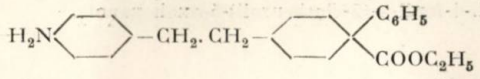
Biochimie și medicamente

UN NOU COMPUS ANALGETIC

A foast găsită o nouă substanță analgetică denumită leritină, sau anileridină, care se deosebește de ceilalți compuși cu efect similar, prin faptul că nu conține nici o grupă metilică la atomul de azot, așa cum cerea teoria și practica pînă în prezent. Din punct de vedere chimic, leritina este etil-1-(4-aminofenetil)-4-fenil-izonipecotat și se obține prin tratarea hidroclorurei clorurei de *p*-aminofenetil cu etil-4-fenil izo-nipecotat-carbamat și precipitarea cu bicarbonat de sodiu a leritinei.

Acest nou compus este mai activ decît meperidina și atinge aproape puterea analgetică a morfinei, avînd efecte secundare foarte blînde și fiind mai puțin toxic decît morfina, sau compușii similari. Leritina poate fi administrată atît pe cale bucală, cît și prin injecție. Pe baza încercărilor preliminare se crede că acest medicament nu-și pierde efectul prin obișnuință. Cercetările clinice sînt în curs.

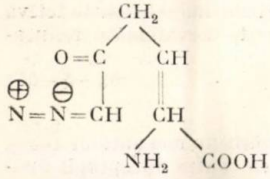
Leritina are următoarea formulă chimică :



03—5—001

O NOUĂ SUBSTANȚĂ ANTICANCEROASĂ

Dintr-un soi de streptomicete s-a izolat compusul $C_6H_9N_3O$ (cu p.t. 145 . . . 155°C), avînd următoarea structură chimică :



adică 6-diazo-5-oxo- norleucină. Această constituție a fost dovedită prin mai multe sinteze.

Noul compus împiedică creșterea mai multor microorganisme, ca de exemplu a drojdiei torulopsis albida, a acetobacteriului acetic, a bacilului subtilis, a clostridiului perfringens, a corinebacteriului difteriae și a diplococului pneumoniae în concentrații de 12,5 γ/ml. Doza letală medie (LD 50), este pentru șoareci albi 76±14 mg/kg, iar dozele cancerostatice variază la același animal de la 32,3—125 γ/kg. Spre deosebire de azaserină, diazo-oxi-norleucina nu pierde deloc din activitate, în prezența aminoacizilor aromatici. Se crede că activitatea biologică a diazo-oxi-norleucinei se bazează pe împiedicarea sintezei compușilor purinici în organism.

03—5—002

FOLOSIREA IZOTOPILOR RADIOACTIVI IN TERAPIE

În prezent sînt cunoscuți aproximativ 700 izotopi radioactivi, a căror folosire în terapie ar fi posibilă din cauza perioadei lor de înjumătățire sau pe baza altor proprietăți avantajoase. Dintre acești 700 de izotopi, 650 au fost obținuți pe cale sintetică, însă numai 4 sînt folosiți pe scară largă în medicină. Aceștia sînt cobaltul 60, fosforul 32, aurul 198 și iodul 131.

Pe baza noilor cercetări se pare că alți 4 izotopi radioactivi vor fi introduși în diagnostică și terapie și anume : clorul 38, sodiul 24, manganul 56 și borul 10.

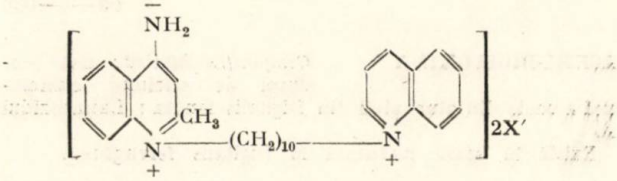
Atît clorul 38, cît și sodiul 24 introduși în corp, se acumulează în lichidele extracelulare putînd servi astfel la măsurarea volumului de lichid în cazuri de oedem. Clorul 38 cu o perioadă de înjumătățire de 37 minute poate servi la tratamentul cancerului metastazic în cavitatea peritonală, disparîndu-se repede din cauza dezagregării radioactive, înainte de a putea dăuna organismului. Manganul 56 emite raze β și γ, avînd o perioadă de înjumătățire de 2,4 ore și are o afinitate deosebită față de ficat unde se acumulează repede. Încercările au arătat că 40 % din manganul 56 injectat sub formă de clorură, se găsește după 15 minute în ficat, circuitul sîngelui fiind repede eliberat de acest izotop. Prin utilizarea justă a anumitor compuși de mangan 56, este posibilă dirijarea în ficat a întregii cantități de mangan 56 injectate în organism, într-un timp de numai 10 minute. De aceea manganul 56 poate fi foarte util la tratamentul cancerului de ficat.

Borul 10 este un izotop care are însușirea specifică de captare a neutronilor. Prin captarea unui neutron, acesta se dezagregă prin emiterea unei particule α și prin formarea izotopului de litiu 7 bogat în energie. Amîndouă particule formate au o rază de acțiune, corespunzătoare mărimii unei celule. Din acest motiv se crede că borul 10 este deosebit de promițător pentru tratarea tumorilor cerebrale.

03—5—008

DEQUADIN, UN DEZINFECTANT LOCAL

Sărurile decametilen-bis-4 aminochinaldinei cu formula :



unde $X' = Y', Cl', NO'_3, CH'_3, COO'$.

Dequadinul are acțiune dezinfectantă locală, inhibă creșterea tuturor microbilor, inclusiv bacteriilor gram pozitive, gram negative, bacililor acido rezistenți și a fungilor. În amestecuri binare cu penicilină, streptomicină, cloramfenicol, acțiunea lui este aditivă.

Într-o suspensie de Staph. aureus expusă la acțiunea dequadinului în concentrație de 100 g/ml timp de o oră la 20° se constată că 99,99 % microbi sînt distruși.

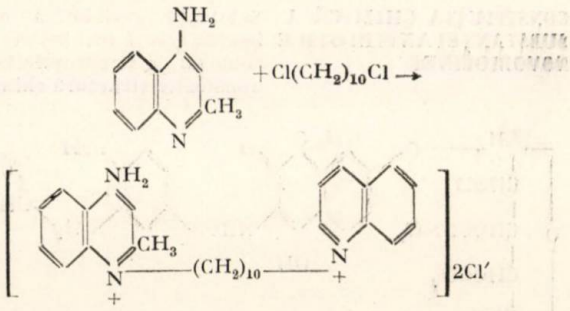
Serul sîngelui nu are acțiune antagonistă față de dequadin ; bila, laptele și lecitina au oarecare acțiune antagonistă față de acest produs.

În experiențele pe șoareci s-a constatat că dequadinul injectat intraperitonal poate preveni moartea animalelor infectate intraperitonal cu doze letale de bacterii, anume : 0,9 mg/ kg de corp pentru streptococi ; 4 mg/ kg de corp pentru staphylococi.

Dequadinul fiind un agent chimioterapeutic local, administrat subcutan este puțin activ.

Metoda de preparare

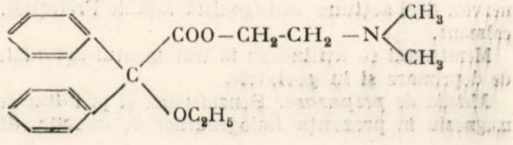
Dequadinul se prepară prin condensarea a 4-aminochinaldinei cu 1,10-diclor decametilenă.



03—5—004

PROCEDEU DE PREPARARE A UNUI ANALGEZIC CU EFECT CENTRAL

Pentru a prepara compusul α, α-difenil-α-etoxiacetat de *p'*-dimetil aminoetil, analgezic cu efect central, de formula :



Se esterifică acidul benzilic sau derivaţii săi funcţionali la gruparea OH cu etanol şi se esterifică la gruparea carboxil cu dimetil amino-etanol. Eterificarea se face după metodele uzuale; eterificarea se poate face înainte sau după esterificarea grupării carboxilice.

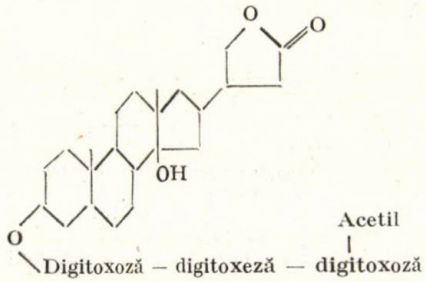
03—5—015

UN NOU ENZIM În pancreasul bovin a fost descoperită o nouă carboxipeptidază, care atacă peptidele şi proteinele la nivelul aminoacizilor terminali bazici. Din acest motiv aceasta a fost denumită carboxipeptidază bazică sau carboxipeptidază B. Pe cînd carboxipeptidaza mult cunoscută scindează fenilalanină, tirozină şi leucină din capătul carboxilic al catenelor polipeptidice, carboxipeptidaza-*B* cauzează eliberarea lizinei şi argininei din proteine. Noul enzim a fost obţinut din fracţiunea euglobulinică a pancreasului bovin prin fracţionare, extracţie, adsorbţie, desorbţie şi precipitare izo-electrică.

03—5—006

ACETIL-DIGITOXINA *Compoziţia chimică:* Este produsul de sciziune enzimatică a unuia din glucozizii din Digitalis lanata: Lanatozidul A.

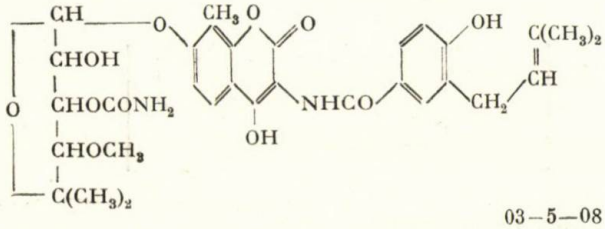
Există în stare naturală în Digitalis ferruginea.



Proprietăţi: Este un tonicardiac activ pe cale bucală, proprietăţile lui fiind analoage cu medicamentele digitalice. Posedă o acţiune bradicardică marcantă. Acţiunea sa este rapidă. Posedă o afinitate mai mică pentru miocard decît celelalte medicamente digitalice; fenomenele de acumulare sînt mai puţin de temut. În caz de supradozaj, tulburările digestive preced pe cele cardiace. Posedă o acţiune diuretică importantă.

03—5—07

CONSTITUŢIA CHIMICĂ A SUBSTANŢEI ANTIBIOTICE NOVOBIOCINEI Substanţa antibiotică novobiocina, care a fost izolată dintr-un soi de streptomicete are următoarea structură chimică:

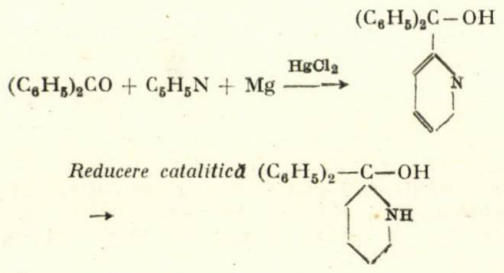


03—5—08

MERATRAN Acest produs, are acţiune stimulentă asupra sistemului nervos, deci acţiune antagonistă faţă de Frenquel, care este calmant.

Meratranul se utilizează în tratamentul astheniei, a stărilor de deprimare şi în geriatrie.

Metoda de preparare. Benzofenona şi piridina se reduc cu magneziu în prezenţa halogenurilor de mercur, dînd difenil α-piridil-2-carbinol care apoi se reduce catalitic, obţinîndu-se α-(piperidil-2)benzhidrol.



03—5—08

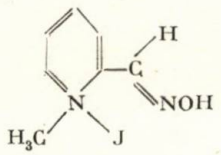
UN NOU TIP DE COMPUŞI CHIMICI CONTRA VIRUSULUI INFLUENZEI S-au sintetizat o serie de compuşi chimici denumiţi caprocloron, care în încercări de laborator au fost activi contra virusului influenzei umane, transplantat pe animale. Din punct de vedere al structurii chimice, caprocloronul este acid L-4-fenil-4-(2-clorbenzoil)-5-oxohexanoic.

03—5—010

UN NOU COMPUS ANTIBIOTIC S-a izolat dintr-un microorganism de la o mostră de sol din Haway un nou compus antibiotic denumit briamicină. Acest antibiotic este eficace în combaterea *micrococus piogenes* şi *diplococcus pneumoniae* care au devenit rezistenţi faţă de alte substanţe antibiotice. Briamicina este foarte activă contra bacteriilor gram-pozitive şi este nevătămătoare, neavînd nici un efect secundar toxic.

03—5—011

UN NOU ANTIDOT CONTRA ESTERILOR FLUOROFOSFORICI S-a găsit un nou antidot 100 % eficace contra diizopropil fluorofosfatului (DFP) şi contra insecticidului paraoxon. Efectul acestor compuşi este extrem de toxic şi atacă sistemul nervos prin blocarea sistemului enzimatic al colinesterazei; efectul este paralizat prin acest nou antidot, care este metoiodida a 2-piridin-aldoximei:



Enzima colinesterazei controlează în organism hidroliza acetilcholinei, care este un compus vital în conducerea şi transmiterea impulsurilor nervoase. 2-piridin-aldoxim metoiodida (PAM) poate fi uşor sintetizată prin tratarea hidroxilaminei cu 2-piridin-aldehidă urmată de adiţionarea iodurii de metil. Viaţa şoarecilor albi trataţi cu doze letale de paraoxon sau DFP a fost salvată în toate cazurile prin administrarea unei injecţii de PAM.

03—5—012

PREPARAREA VACCINELOR CU AJUTORUL IZOTOPULUI RADIOACTIV ^{60}Co Inactivarea virusurilor în scopul folosirii lor drept vaccin se execută în mod normal prin încălzire sau prin iradiere cu raze ultraviolete. Cercetările recente au arătat că, cu ajutorul izotopului radioactiv ^{60}Co, care emite raze γ foarte puternice, se pot inactiva virusuri foarte virulente. În prezent se cercetează posibilitatea obţinerii unui vaccin contra poliomielitei, cu ajutorul ^{60}Co.

03—5—013

UN NOU AGENT TRIPANOCID

S-au început încercări clinice promițătoare cu o nouă serie de medicamente active contra bolii somnului, pe bază de *bis*-chinaldină. Compușii activi au fost sintetizați prin reacția unei polimetilendiamine cu 4-clor, sau 4-metoxichinaldină într-o topitură de fenol.

03—5—014

UN NOU PRODUS PENTRU SCĂDEREA TENSIUNII ARTERIALE

Monoesterii trinitratului de pentaeritrită, cu acizi bibazici, respectiv sărurile foarte ușor solubile ale acestora, au un efect de scădere asupra tensiunii arteriale. Acești compuși se obțin prin esterificarea trinitratului de pentaeritrită cu anhidridele acizilor bibazici.

03—5—015

O NOUĂ ÎNTREBUINȚARE A RODENTICIDULUI WARFARIN

Rodenticidul warfarin, care este din punct de vedere chimic un 3-α-fenil-β-acetiletil—4-hidroxicumarină, împiedică coagularea sîngelui și poate fi întrebuințat cu succes la tratamentul trombozei. Warfarinul este superior heparinei și fenindionei și poate fi administrat atît intravenos, cît și pe cale bucală spre deosebire de heparină, care nu poate fi administrată decît intravenos. Warfarinul nu are — în majoritatea cazurilor — efecte secundare. La doze prea mari poate să cauzeze hemoragii care pot fi combătute cu ajutorul vitaminei K_1.

03—5—016

MEDICAMENTE NOI PE BAZA HORMONILOR ESTROGENI

S-a constatat că derivații hormonilor estrogeni ca 16—cetoestradiol și eterii 3—metil și 3—etil al acestuia împiedică mitoza celulară embrională a fibroblastului de pui de găină. Țesutul embrional dezvoltat nu este afectat de acești compuși. Eterul 3-metilic al 16-cetoestradiolului este activ la diluție de încă 1 : 10 milioane, afectînd 78 % din celulele de fibroblast la această concentrație. Eterul 3-etilic corespunzător cauzează la această concentrație 54 % mitoze anormale. Eterul 3-metilic are o activitate hormonală foarte scăzută, ceea ce face posibilă administrarea lui și la bolnavi de sex masculin. Un alt compus al seriei 16-cetosteroidei, 5-androsten-3 β, 16-α-diol, a fost obținut prin reducerea 5-androsten-3 β-ol-16-on-ului și este un calmant puternic de nervi și micșorează tensiunea arterială.

03—5—017

FOLOSIREA LIGNOSULFONAȚILOR CONTRA TUMORILOR

Lignosulfonații obținuți din leșii bisulfitice reziduale au fost administrați la șoareci cu sarcoma 37. S-au observat hemoragii și necroză. Activitatea lignosulfonaților este independentă de proveniența și felul lemnului, de metoda de dezincrustare și într-o anumită măsură și de gradul de sulfonare. Lignosulfonații avînd un grad de polimerizare mai mare sînt mai activi.

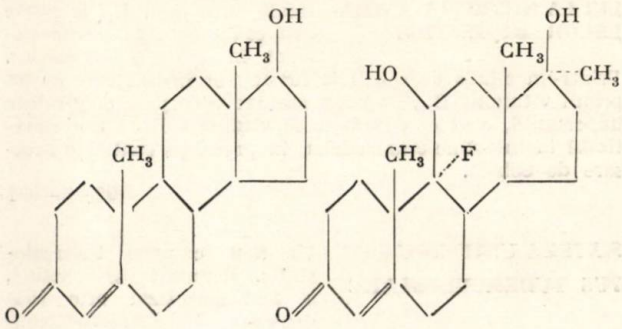
Acizii lignosulfonici liberi au o activitate redusă.

03—5—018

DERIVAȚI NOI AI TESTOSTERONEI

Testosterona are pe lîngă efectul cunoscut androgenic, proprietăți anabolice, adică este un stimulent al formării țesuturilor în organism. Acest efect însă nu s-a putut valorifica pînă în prezent în mod adecvat în terapie, din cauza efectului puternic androgen, care nu permite administrarea testosteronei decît la un număr redus de bolnavi.

In ultima vreme au fost executate încercări pentru a găsi substanțe care au, fie numai însușirile androgene, fie numai proprietățile anabolice ale testosteronei. In urma acestor cercetări a fost sintetizat un nou hormon, denumit halotestin, care este de zece ori mai eficace ca hormon masculin decît metiltestosterona. Din punct de vedere chimic, acesta este 11—β—17—β— dihroxi—9—α—fluor—17—metil—4—androsten—3—on :

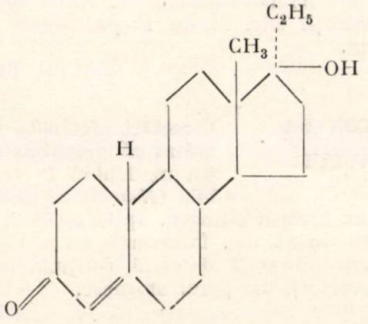


Testoteronă Halotestină

Efectul anabolic al halotestinei depășește de 20 de ori cel al testosteronei.

Un alt compus similar 11—β—17—β—dihidroxi—17—metil—4—androsten—3—on este de trei ori mai eficace în stimularea creșterii mușchilor decît metiltestosterona avînd aceleași efect androgenic. Ambii compuși au fost sintetizați prin hidroxilarea microbiologică a steroidelor C_{19} la atomul de carbon 11. Introducerea grupei metil la atomul de carbon 17 a fost executată după blocarea grupei cetonice la atomul de carbon 3 cu pirolidină, cu ajutorul bromurei de metil —magneziu.

Un alt produs 17—α—etil—17— hidroxi — norandroste nonă :



denumit nilevar, a fost de asemenea sintetizat ; acesta are același efect anabolic ca testosterona și numai 1/16 din efectul androgenic al acestuia. De aceea nilevarul poate fi administrat drept stimulant după operații chirurgicale și pentru femei. Sinteza acestui produs a fost realizată prin reacția esterului metilic al estronei cu etil-litiu sau cu bromura de etil—magneziu, urmată de o reducere.

Acest nou medicament poate fi folosit pentru reconvalescenți, după operații chirurgicale sau după boli grave (polimielită) la tratamentul bolnavilor de cancer, leucemie și la boala lui Hodgkin.

03—5—019

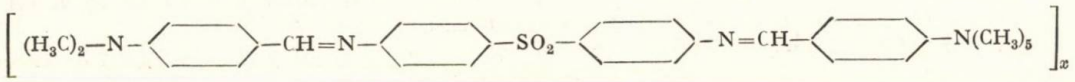
FOLOSIREA *N*-OXID-IPERITEI CONTRA TUMORILOR *N*-oxid-iperita este o substanţă antimitotică şi se întrebuinţează contra leucemiilor, limfogranulomatozei şi contra tumorilor. Acest produs este legat de celula canceroasă într-o formă activă, în ă nedefinită din punct de vedere chimic. Animalele cu sarcom operate şi tratate cu *N*-oxid iperită au fost definitiv curate, pe cînd cele operate şi netratate au avut recidive, în proporţie de peste 70%.

03—5—020

IMPORTANŢA COBALTULUI LA NUTRIŢIA ANIMALELOR DOMESTICE Prin prezenţa cobaltului în molecula vitaminei B_{12} se poate explica importanţa acestui element în nutriţia animalelor. Printr-un adaus de cobalt la hrana porcinelor, care nu au primit vitamina B_{12}, s-a putut observa o creştere de greutate importantă, ceea ce dovedeşte că vitamina B_{12} a fost sintetizată în intestinele animalelor, în prezenţa cantităţii necesare de cobalt.

03—5—021

SINTEZA UNUI NOU COMPUS TUBERCULOSTATIC Un nou compus tuberculostatic, denumit sulfametină, a fost sintetizat prin condensarea 4,4′-diamino-difenilsulfonului cu *p*-dimetilamino-benzaldehidă în prezenţa acidului sulfuric. Noul compus se prezintă sub forma unei pulberi intens, galbenă, greu solubil în apă şi solvenţi organici, avînd următoarea structură, chimică :



Sulfametina este relativ puţin toxică şi este foarte eficace la tratamentul tuberculozei osoase şi a tuberculozei articulare.

Monomerul sulfametinei, care se obţine prin încălzirea diamino-difenilsulfonului cu dimetil-amino-benzaldehidă în absenţa acidului sulfuric, nu are nici un efect tuberculostatic. Acest monomer se transformă, prin încălzire cu acid sulfuric în sulfametină.

03—5—022

UN NOU COMPUS BACTERIOSTATIC Un nou compus bacteriostatic, derivat al furanului, care este solubil în apă, a fost sintetizat. El este din punct de vedere chimic 5-nitrofuran-sulfonamidă. Acest compus este activ în concentraţii mici contra *Staphilococcus aureus* şi *Eberthella typhus*.

03—5—023

METIONINA CONTRA CĂDERII PĂRULUI Cercetări efectuate recent au arătat că preparatele ce conţin metionină în formă solubilă (*N*-acetil-*dl*-metionină) în combinaţie cu un hormon estrogen, aplicate local, reduc în mod sensibil căderea părului. Încercările cu metionină sînt încă în fază experimentală datorită conţinutului ridicat de aminoacizi sulfuraţi din părul omenesc.

03—5—024

FOLOSIREA IZOTOPILOR RADIOACTIVI LA DIAGNOZA TUMORILOR CEREBRALE S-a constatat că izotopii radioactivi ^{52}Mn, ^{64}Cu şi în special ^{74}As, emiţători de pozitroni, se acumulează în tumori sau leziuni cerebrale în concentraţii de 10 ori mai mari, decît în părţi sănătoase. În scop diagnostic se injectează la bolnavi, intravenos, 20μc pe kg greutate ^{74}As, sub formă de arsenit sau arseniat şi se măsoară după o oră distribuţia izotopului în interiorul craniului.

În cazul unei tumori, sau a unui abces, se poate constata o zonă anormală de concentraţie a izotopului.

03—5—025

Agrochimie

UN NOU NEMATOCID Pentru combaterea insectelor dăunătoare din sol, a fost pus în comerţ 1,2-dibrom-3-clorpropan, denumit Nemagon. Noul preparat este mai eficace decît dibrom—metilena folosită în acest scop pînă în prezent. Nemagonul este ieftin, are o tensiune parţială redusă a vaporilor şi poate fi folosit sub formă de granulat sau soluţie împreună cu îngrăşămîntul.

03—7—001

UN NOU DEFOLIANT Prin înlăturarea frunzelor se poate uşura foarte mult recoltarea unor plante folositoare ca de exemplu bumbacul sau sfecla de zahăr. Căderea timpurie a frunzelor se poate realiza prin folosirea unor defolianţi. Un nou tip de defoliant a fost sintetizat, cu următoarea formulă generală : $R—S_x—R'$, unde R şi R' înseamnă o grupă alchilică liniară sau ramificată, o grupă cicloalchilică, o grupă alchil cicloalchilică sau o grupă alchilarilică, iar x înseamnă un număr între 2 şi 5. Grupele R şi R' nu trebuie să conţină alte elemente înafară de carbon şi hidrogen. Numărul atomilor de carbon nu trebuie să fie mai mic de 3 şi nu trebuie să depăşească 10. Grupele de hidrocarburi R şi R' nu trebuie să fie identice.

03—7—002

IMBUNĂTĂŢIREA EFECTULUI HERBICIDELOR La un adaos de boraţi la herbicidul 2,4—*D* eficacitatea acestuia creşte în mod simţitor. Această îmbunătăţire se datorează faptului că boraţii distrug microrganismele din sol, care în mod normal dăunează herbicidelor. Dispariţia microorganismelor s-a putut constata prin micşorarea dezvoltării bioxidului de carbon din sol.

03—7—003

UN NOU INSECTICID Iodura de polivinil pirolidonă în soluţii apoase foarte diluate (100—1 000 părţi pe 1 milion părţi apă) este foarte eficace contra unui mare număr de insecte şi nematode, fiind activă un timp îndelungat. Iodura de polivinil pirolidonă se întrebuinţează cu un conţinut de 5—15% iod. Noul insecticid are şi un efect fungicid. Se crede că acţiunea toxică a iodului asupra plantelor este anihilată din cauza formării complexului polivinil pirolidinei cu iod.

03—7—004

FUNGICIDE AROMATICE FLUORURATE Au fost examinate recent peste 40 de substanţe aromatice fluorurate drept fungicide pentru bumbac. Următoarele produse au avut o activitate satisfăcătoare : dinitrofluorbenzen, fluornitrofenol, difluorbifenol şi sulfură de difluordifenil.

03—7—005

ACŢIUNEA FUNGISTATICĂ A COMPUŞILOR BENZAZOLICI Pe baza cercetărilor executate cu diverşi compuşi benzazolici s-a putut constata că rezultatele cele mai bune se obţin cu benzoxazolonă, care la o concentraţie 1 : 1000 împiedică complet creşterea dermatofitelor, trihoteciilor şi scleroţiului şi împiedică parţial creşterea fuzariului. Acţiunea benzoxazoltionului a fost ceva mai slabă, iar benztriazolul, benzimidazolul, benzimidazolona, benzimidozoltionul precum şi o serie de derivaţi ai benzoxazolinei au fost aproape complet ineficaci.

03—7—006

PROCEDEU DE OBȚINERE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR AMONIZATE, GRANULATE CONȚINÎND SUPERFOSFAT

Un amestec de îngrășăminte fin măcinate de exemplu superfosfat simplu sau dublu $(NH_4)_2SO_4$ și KCl se introduce în mod continuu într-un granulator în formă de taler, unde este stropit cu apă sau cu o soluție de substanță liantă, de exemplu 0,05—0,2% silicat de sodiu 37...40°Bé, diluată cu apă în proporție de 1 : 10, sau cu leșie bisulfitică, metilceluloză, clei de caseină, clei de oase, clei de amidon etc.

Granulele umede obținute, cu dimensiunea de 2—4 mm, la debordarea din taler sînt trecute într-un jgheab care se rotește solidar cu talerul, și sînt stropite cu soluție amonizantă. Granulele sînt uscate pe seama căldurii de reacție și pot fi de îndată încărcate în vagoane sau ambalate în saci. În acest proces, practic nu au loc pierderi de NH_3.

03—7—007

PROCEDEU DE OBȚINERE A INGRĂȘĂMINTELOR PUDRATE, NEPRĂFUITE ȘI NEAGLOMERABILE LA DEPOZITARE

Pentru obținerea îngrășămintelor neaglomerabile, în special a celor cu conținut de NH_4NO_3, de exemplu nitrocalcar, sitate și neprăfuite, îngrășămintele granulate sînt pudrate într-un tambur rotativ cu un material pulverulent (kieselgur sau var), luat în mare exces, iar apoi particulele de pudră care nu s-au lipit destul de bine se suflă afară cu aer sau cu un alt gaz, introdus cu o viteză suficientă (1,5—2 m/s) într-o instalație de separare, de exemplu în partea inferioară a unor rezervoare verticale.

03—7—008

NOUL INSECTICID SISTEMIC

A fost pus în circulație un nou insecticid sistemic, denumit Phordrin, care este din punct de vedere chimic 2-carbometoxi-1-metilvinil dimetilfosfat. Acest insecticid poate fi utilizat împotriva unei serii întregi de insecte și acționează fie ca insecticid sistemic, fie prin contact, fie prin fumigare. Avînd în vedere labilitatea acestui compus în condițiile atmosferice, el poate fi utilizat chiar și înaintea recoltei, fără a fi vreun pericol de otrăvire a fructelor recoltate.

03—7—009

Probleme diverse

DOVEDIREA EXISTENȚEI NEUTRINO-ULUI

Nu a trecut nici un an de cînd un grup de cercetători din California au anunțat descoperirea antiprotonului și iată că s-a reușit și dovedirea experimentală a existenței neutronului de către cîțiva cercetători din Los Alamos.

Încă acum 20 ani, E.Fermi și W. Pauli, observînd o dispariție de energie la dezagregări beta, au preconizat existența unei particule fără sarcină electrică și de masă mică, pe care au denumit-o neutrino, însă existența ei nu a putut fi verificată experimental.

În 1953, F. Reines și C. Cowan au crezut că observă neutrinoul așezînd un puternic sistem de scintilație lichid în apropierea unui reactor atomic. Încercările lor au fost indicative, dar nu concludente.

De curînd, un grup de cercetători din Los Alamos au construit un sistem de detecție mult mai complet, pe care l-au așezat pe o fundație adîncă, în apropierea unui reactor nuclear puternic.

Drept moderator servește o soluție de săruri de cadmiu în apă (circa 400 l apă), iar detecția se face cu ajutorul unui sistem de scintilație format din aproximativ 4000 l lichid sensibil și 330 tuburi fotomultiplicatoare. Cu toată cantitatea de apă ca moderator și de bilioanele de neutrino care trec pe secundă prin reactor, numai foarte puțini neutrino captivi au fost observați pe oră. Protonii stabili absorb un neutrino, emit un electron pozitiv și devin neutroni.

03—6—13

UN CALORIMETRU LA TEMPERATURA CAMEREI

S-a construit un calorimetru, tip Bunsen, pentru măsurători de precizie a unor cantități mici de căldură, la temperatura camerii, în locul temperaturii uzuale de 0°C. Ca substanță calorimetrică, în locul gheții, se folosește difenileter; acesta se topește la 26,88°C, astfel încît datele pot fi reduse cu ușurință la temperatura standard de 25°C. În plus, schimbările relativ mari de volum pe care le suferă acest compus la solidificare și topire, produc o sensibilitate de trei ori mai mare decît aceea a calorimetrului cu gheață.

Calorimetrul cu difenil-eter are ca scop măsurarea căldurilor de reacție, a căldurilor de dizolvare, a căldurilor amestecurilor de polimeri cu alte substanțe în vederea cercetării proprietăților termodinamice ale acestor substanțe.

03—6—14

ASPECTE DESPRE DEZVOLTAREA ENERGIEI ATOMICE IN U.R.S.S.

După o conferință a academicianului I. V. Kurciatov ținută la centrul atomic englez Harwell, în U.R.S.S. s-a prevăzut un vast program de dezvoltare a instalațiilor atomice pentru perioada de 1956—1960.

Pe cînd Siberia este foarte bogată în resurse naturale de energie, partea europeană a țării va avea nevoie, într-un viitor mai îndepărtat, de energie atomică, care trebuie să fie mai ieftină decît energia obținută prin folosirea cărbunelui.

S-a prevăzut construirea a 5 uzini mari atomice, dintre care prima va intra în funcțiune către sfîrșitul anului 1958, iar restul în cursul anilor 1959—1960. Două dintre cele 5 reactoare termale sau epitermale vor folosi drept moderator și agent de răcire a apei, avînd o putere de 200 MW. Turbinele de 70 MW vor fi acționate de abur saturat de 30 at. La al treilea reactor se va folosi grafit ca moderator și abur și apă pentru răcire. Se va produce abur de 90 at, supraîncălzit la 480 ... 500°C care va acționa turbinele cu o capacitate totală de 200 MW. Ultimele două reactoare vor folosi un moderator eterogen cu apă grea și vor fi răcite cu gaze. Ele vor alimenta cu abur de 30 at la 400°C, turbinele cu o capacitate totală de 200 MW.

În afară de acestea se mai vor pune în funcțiune în cursul anilor 1959—1960 încă un număr de reactoare nucleare experimentale de diverse tipuri, ca de exemplu un reactor termal cu apă grea ca moderator, un reactor termal, omogen cu apă grea de tip „breeder" folosind drept combustibil toriu 233: un reactor termal, cu moderator grafit, răcit cu sodiu metalic și un reactor rapid pe bază de plutoniu 239 — uraniu 238, răcit de asemenea cu sodiu metalic.

Se pare că reactoarele care folosesc apa ca moderator sînt mai interesante din punct de vedere tehnic, din cauza simplicității construcției și din cauza proporției înalte de „breeding". Folosind sistemul toriu 233-uraniu se poate întrevedea la o proporție de 1 : 2 și concomitent o epuizare completă a toriului folosit drept combustibil atomic.

03—6—15

OBȚINEREA TEMPERATURILOR ÎNALTE PRIN REACȚII CHIMICE

Pentru a putea obține temperaturi înalte prin reacții chimice. acestea trebuie să fie tare exoterme și produsele de reacție rezultate trebuie să fie stabile la temperatura reacției. Astfel, flacăra produsă la arderea unui amestec de oxigen și hidrogen nu poate depăși temperatura de 3000°K, deoarece peste această temperatură apa formată în reacție disociază din nou în hidrogen și oxigen. Folosind în loc de oxigen fluor, care este un element mai pronunțat electronegativ, dînd un produs de reacție mai stabil (HF), se poate obține temperatura de 4300°K. Temperatura poate fi urcată pînă la 4800°K, dacă se lucrează la presiune, deoarece prin creșterea presiunii disocierea produsului de reacție poate fi împiedicată.

Prin arderea unui amestec de oxigen și dician, s-a putut atinge recent temperatura de 4800°K, la o presiune de 1 at și cca 5100°K la 10 at, datorită faptului că monoxidul de carbon rezultat (pe lîngă azot) la ardere, este stabil la această

temperatură, care este apropiată celei existente pe suprafața soarelui.

Temperatura înaltă care se obține nu depinde însă exclusiv de stabilitatea produsului de combustie, ci și într-o mare măsură de nestabilitatea dicianului, care se descompune prin degajare de căldură

$$N \equiv C - C \equiv N \rightarrow C_2 + N_2 + 70 \text{ kcal}$$

De aceea s-a prevăzut că, un compus mai exoterm decît dicianul, care va da aceeași produși de reacție (CO și N_2) va produce o temperatură și mai ridicată. Dinitrilii acizilor acetilen-dicarbonici și ai acizilor poliacetilen-dicarboxilici corespund acestor condiții. Formula lor structurală este următoarea :

$$N \equiv C - (C \equiv C)_n - C \equiv N$$

Primul compus din această serie, subnitrura de carbon, C_4N_2, ($N \equiv C - C \equiv C - C \equiv N$ produce la ardere cu oxigen, temperatura de 5300°K, la o presiune de 1 at. Avînd în vedere că o moleculă de ozon eliberează la disociere în oxigen 34 kcal, s-a calculat că la arderea subnitrurei de carbon cu ozon s-ar putea atinge, la o presiune de 1 at cca 5500°K.

Prin arderea anumitor metale cu oxigen se pot obține de asemenea temperaturi înalte. De exemplu la arderea aluminiului se obține o temperatură de 3800°K, iar la arderea beriliului cca 4300°K.

03—6—17

DESCOPERIREA REACȚIILOR DE FISIONARE CATALITICĂ — O ETAPĂ NOUĂ IN FOLOSIREA PAȘNICĂ A ENERGIEI ATOMICE

Este cunoscut faptul că energia nucleară se obține fie prin fisiunea nucleelor grele, fie prin fuzionarea nucleelor mici sau a nucleonilor, în acest din urmă caz obținîndu-se energii de pînă la 10 ori mai mari decît în primul, numai că printre condițiile pe care acest proces le implică, figurează și necesitatea unei temperaturi de ordinul zecilor de milioane de grade. Acestui proces, care constituie de altfel principiul de funcționare al bombei cu hidrogen, nu i s-au putut găsi utilizări în tehnică pînă acum, cu toate avantajele economice pe care le prezintă utilizarea hidrogenului și a deuteriumului în comparație cu uraniul și plutoniul, datorită temperaturilor extrem de ridicate pe care le necesită și care sînt practic foarte greu de obținut.

Descoperirea recentă a unor noi fenomene în nucleul atomic a permis realizarea unor procese de fuzionare nucleară la temperatura obișnuită, cu ajutorul mezonilor care joacă rolul unor „catalizatori nucleari". Cu toate că acum procesul de fuzionare catalitică se găsește abia la început, acesta va revoluționa în scurt timp mijloacele actuale sau cele preconizate pînă acum în obținerea energiei, noii combustibili ne mai fiind elementele grele radioactive, ci apa mărilor și a oceanelor.

Această descoperire cu adevărat spectaculoasă permite obținerea a 175 milioane calorii la formarea fiecărui gram de heliu, și a fost comunicată în primele zile ale anului 1957 de către dr. Luois Alvarez de la Universitatea din California.

Pornind de la lucrările fizicianului sovietic Igor Kurciatov, care încă de anul trecut a anunțat cu prilejul unei vizite făcute la centrul atomic de la Harwell, că prin trecerea unui curent electric de cîteva milioane de amperi printr-un curent de deuterium gazos, a reușit să ridice temperatura acestui gaz la peste un milion de grade, fizicienii au încercat să stabilească noi condiții pentru obținerea procesului de fuzionare nucleară în afară de cele realizate în trecut cu ajutorul bombei atomice ca mijloc pentru obținerea temperaturilor înalte. Astfel prof. Alvarez, bombardînd la — 200°C hidrogen lichid cu particule extrem de energice emise de un bevatron, a observat formarea de bule de hidrogen gazos în masa de hidrogen lichid. Fotografiile luate au indicat traiectorile acestor bule de gaz. Cu această ocazie s-a observat că în jurul traiectoriilor principale, au apărut pe o durată de numai două milionimi de secundă, traiectorii secundare în care s-au format mezoni μ, care gravitînd în jurul unui nucleu de hidrogen greu, formau un atom mezic adică un atom al deuteriumului dar al cărui electron era înlocuit cu un mezon μ negativ. În timp de o milionime de secundă, acest atom mezic a fuzionat cu un atom de hidrogen obișnuit formînd un atom de ^3_2He și eliberînd o energie de 5,4 milioane electronvolți. Din această reacție de fuzionare mezonul μ a fost eliberat neschimbat așa încît se poate afirma că el acționează ca un „catalizator" care permite obținerea la temperatura ordinară sau chiar la temperaturi joase a unei reacții care în mod obișnuit necesită, așa cum s-a mai arătat, temperaturi de zeci de milioane de grade.

Extinderea acestui proces catalitic nu poate fi deocamdată imediată, deoarece pînă în momentul de față acceleratorii de particule cei mai puternici produc încă cantități mici de mezoni, iar aceștia au o viață foarte scurtă (două milionimi de secundă).

Dar lucrurile nu stau pe loc ; fizicienii caută în momentul de față alte particule care să catalizeze reacția de fuziune nucleară la temperaturi obișnuite. În acest sens trebuie semnalate cercetările fizicianului sovietic A. Alikhamian, specializat în razele cosmice, care a anunțat de curînd descoperirea de noi particule mai apte decît mezonii pentru procesul de fuzionare catalitică. Pe măsură ce aceste particule vor putea fi produse în viitor, în cantități suficiente în generatori de construcție relativ simplă, apa rîurilor, mărilor și oceanelor va deveni o sursă de energie nelimitată pentru omenire. Centralele termice vor fi niște simple cazane cu abur la care generatorul de particule catalitice va trimite continuu un flux de asemenea particule consumînd numai o zecime de energia degajată în procesul de fuzionare nucleară.

Energia nucleară obținută prin procesele de fuzionare diferă mult de aceea obținută prin procesul de fisiune ; este o energie nucleară fără radiații, fără uraniu, fără apă grea și fără pericole. De aceea considerăm că prin descoperirea reacțiilor de fuzionare catalitică începe o nouă etapă cu adevărat revoluționară în folosirea energiei nucleare în folosul întregii omeniri.

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Ştiri din U.R.S.S.

Transportul combustibililor lichizi şi gazoşi prin conducte ia o extindere din ce în ce mai mare în Uniunea Sovietică. Astfel petrolul din Başkiria şi Tataria curge de acum prin conducte spre Ufa, Kuibîşev şi Saratov. Din Ufa, benzina şi petrolul lampant sînt trimise la Omsk iar de acolo pleacă spre regiunile de valorificare a pămînturilor virgine, supuse desţelenirilor. Moscova, Leningradul, Kievul şi alte oraşe ale Uniunii Sovietice sînt alimentate cu gazele naturale de pe malurile Volgăi, din Estonia şi din regiunile apusene ale Ucrainei.

Conducta de petrol siberiană Tuimaza-Omsk are o lungime de peste 1 300 km şi aprovizionează o uriaşă uzină de prelucrarea ţiţeiului, care se află în curs de construcţie la Omsk şi care va prelucra în capacitate finală o cantitate de ţiţei egală cu aceea pe care o prelucrează acum toate uzinele din cunoscutul centru petrolifer Baku.

Costul transportului produselor petrolifere pe conducte este de patru ori mai mic decît transportul pe calea ferată. De aceea, în anii celui de al şaselea cincinal, în Uniunea Sovietică se vor construi încă 24 000 km conducte, dintre care numai pentru produse petrolifere, 14 000 km. În această perioadă se vor dubla conductele Ufa-Omsk şi Tuimaza-Omsk, iar din Omsk, conducta va fi prelungită pînă la Novosibirsk, apoi pînă la Irkutzk şi mai tîrziu pînă în regiunea Habarovsk şi litoralul Oceanului Pacific. Capacitatea de transport a conductei trans-siberiene va fi egală cu a unei căi ferate echivalente.

În ceea ce priveşte gazele naturale, întrucît preţul de cost al acestora este de trei ori mai mic decît acel al cărbunilor, guvernul sovietic se îngrijeşte de dezvoltarea exploatării lor. În ultimul timp au fost descoperite numeroase noi zăcăminte de gaze naturale în diferitele regiuni ale ţării, printre care se numără Sevastopol, Sebelinsk, Stepnovsk şi Beriozovisk. La sfîrşitul celui de al saselea cincinal se vor obţine 40 miliarde m^3 gaze naturale anual, iar lungimea conductelor de gaze va creşte cu 9 000 km. Prin noile conducte vor fi aprovizionate cu gaze naturale aproape 130 de oraşe.

Printre conductele de gaze naturale care funcţionează în prezent sînt mai cunoscute următoarele: Saratov-Moscova, Daşava-Kiev-Moscova şi Kohtla-Iarve-Leningrad. Pentru anii următori se prevede construirea de conducte pentru gaze naturale între următoarele localităţi: Daşava-Minsk-Leningrad, Stavropol-Nevonomînsk, Haikov-Oriol, Briansk, Kazan-Gorki. Grozîm-Tbilisi precum şi o conductă peste Sivaş, care va alimenta oraşele Crimeii.

Noua conductă de gaze Stavropol-Moscova are o lungime de 1 300 km şi este dotată cu staţii de compresoare la fiecare sută de kilometri. Conducta are un diametru de 28" şi este alcătuită din porţiuni de cîte 40 m fiecare, sudate între ele cu ajutorul unor maşini automate. Deşi la construirea acestei conducte au trebuit învinse o mulţime de obstacole naturale, datorită utilajelor moderne folosite la montarea ei, termenul de punere în funcţiune stabilit iniţial pentru anul 1957 a fost scurtat, astfel că la sfîrşitul anului 1956, Moscova a putut fi deservită cu gaze naturale din regiunea Stavropol. Consumul de gaze naturale al Moscovei în anul 1960 va fi de patru ori şi jumătate mai mare decît în anul 1950, iar consumul anual de cărbune al acestui oraş va scădea de la 7 600 000 t la 900 000 t.

Prin folosirea gazelor naturale, la Moscova se vor putea elibera pentru a se transporta alte mărfuri, 400 000 vagoane folosite pînă în prezent pentru transportul combustibilului.

* * *

Construirea unui centru de cercetări nucleare în R. D. Germană

Cu ajutorul Uniunii Sovietice se construieşte în R. D. Germană primul reactor nuclear care va fi pus în funcţiune în anul 1960.

Combustibilul nuclear va fi livrat de Uniunea Sovietică prin prelucrarea minereurilor de uraniu din minele din Erzgebirge, a căror producţie de minereu, exprimă în uraniu, este de 150 t.

* * *

Evoluţia producţiei de mase plastice în S.U.A.

Producţia de mase plastice şi de răşini sintetice, exceptînd pe cele pe bază de celuloză, a atins în anul 1955, 1 697 506 t, ceea ce reprezintă o creştere de 32% faţă de anul precedent. Masele plastice pe bază de celuloză au atins în acelaşi an o producţie totală de 65 830 t.

În 1955, răşinile vinilice au ocupat primul loc în producţie cu 319 162 t marcînd o creştere de 34% faţă de anul precedent.

Răşinile pe bază de stiren ocupă locul al doilea cu 281 026 t. Răşinile fenolice ocupă locul al 3-lea cu o producţie de 255 602 t marcînd o creştere de 30% faţă de anul 1954. Producţia de răşini alchidice a atins 246 522 t, iar aceea de răşini ureoformaldehidice şi melaminice 148 917 t. Producţia de răşini pe bază de poliesteri folosiţi în special la fabricarea de stratificate la presiune joasă a atins 28 148 t faţă de 22 246 în anul 1954, iar producţia de polietilenă totalizează în 1955, 182 508 t.

* * *

Evoluţia industriei chimice în Finlanda.

În tabela de mai jos se indică producţia în t/an pentru principalele produse chimice:

Produsul	1953	1954	1955
Acid sulfuric	134 725	132 600	133 000
Hidroxid de sodiu	22 635	27 640	34 790
Acid clorhidric	4 423	4 490	4 730
Clor	20 152	24 600	30 900
Hipoclorit de calciu	2 225	2 952	4 495
Carbură de calciu	8 181	6 601	9 811
Cianamida	3 943	1 700	4 040
Sulfat de amoniu	5 686	11 700	10 417
Alte produse azotoase exprimate în N_2	13 106	17 265	16 636
Din care, ca produse:			
KAS	44 641	56 967	54 998
Amionac tehnic	1 556	3 199	3 180
Amoniac comprimat	51	70	65
Amoniac 25%	367	587	928
Azotat de amoniu	1 505	556	—
Acid azotic	202	217	248
Îngrăşăminte fosfatice, din care:	397 160	434 300	469 784
Superfosfat	272 990	264 100	261 033
Îngrăşăminte mixte:	124 170	170 200	208 151
Silicat de sodiu	2 298	2 798	3 120
Apă oxigenată 30%	130	130	126
Sodă cristalizată	976	1 010	810
Clorat de potasiu	309	403	1 262
Metasilicat de sodiu	585	634	779
Fosfaţi tri şi disodici	1 045	1 045	645
Sulfat de sodiu	4 387	4 500	4 769
Acetilenă	1 050	1 278	1 228
Oieen în m^3	3 038 000	3 893 000	3 609 000
Hidrogen	62 000	64 000	78 000

In industria chimică organică, dinamică de producţie este următoarele (t) :

Produsul	1953	1954	1955
Etilenglicol	612	690	619
Etilenoxid	56	115	133
Diglicol	60	88	22
Triglicol	10	14	4
Etanolamina	6	38	8
Dicloretan	186	259	222
Acetat de etil	70	53	52
Tricloretilenă	708	1 107	1 223
Metanol sintetic	848	919	1 115
Formaldehidă	1 552	1 666	1 478
Triformiat de aluminiu	30	30	30
Eter etilic	81	85	100
Sulfură de carbon	3 730	4 666	5 348
Acid acetic	400	522	495
Pentaclorfenol	42	327	418
Pulberi de presare pe bază de :			
fenol-formaldehidă	291	580	610
melamin-formaldehidă	15	30	25
Răşini pe bază de cazeină	63	144	84
Cleiuri pe bază de răşini	1 250	1 490	1 357
Industria de pigmenţi şi produse peliculogene :			
alb de plumb	210	287	285
alb de zinc	1 700	2 198	2 315
ocru galben	130	190	250
ocru roşu	775	1 408	1 126
alb de titan	—	—	230
Firnisuri pe bază de ulei de in	4 700	5 620	6 044
Vopsele de ulei	4 460	5 975	5 125
Lacuri pe bază de ulei	1 045	1 403	1 753
Lacuri pe bază de celuloză	1 040	1 359	1 677
Cerneluri de tipar	630	894	1 049
Lacuri pe bază de bitum	1 630	2 538	2 442
Vopsele în emulsie	1 506	1 949	2 462

Construirea unei centrale nucleare în R. P. Chineză

În momentul de faţă, în R. P. Chineză se află în curs de construcţie o centrală nucleară de 100 000 kW. Pînă în anul 1962 se vor construi 10 asemenea centrale nucleare.

Combustibilul nuclear pentru aceste centrale va fi asigurat de zăcămintele de uraniu recent descoperite în insulele Hainan, zăcăminte ce sînt considerate ca cele mai bogate din cele descoperite pînă acum în R. P. Chineză.

* * *

În Republica Cehoslovacă se prevede în cursul acestui cincinal construirea unei centrale nucleare de 150 000 kW.

* * *

Dezvoltări în industria petrochimică

După o statistică de O.E.C.E. rezultă că ţările din vestul Europei îşi sporesc investiţiilor în industria petrochimică. Evoluţia producţiei în perioada 1954-56 este următoarea în tone de carbon conţinut :

	1954	1955	1955
Anglia	164 000	198 000	224 000
R.F.G.	70 000	110 000	131 000
Frnţa	29 000	37 000	45 000
Italia	16 000	26 000	39 000

Creşterea producţiei şi consumului de îngrăşăminte în Europa

Creşterea procentuală a producţiei şi consumului de îngrăşăminte în Europa este următoarea, în perioada 1953-1956 :

Producţie şi consum	1954/1953	1955/1954	1956/1955	1956/1953
Producţie				
Ingrăşăminte azotoase (N_2)	13	10	9	36
Ingrăşăminte fosfatice (P_2O_5)	12	9	3	25
Ingrăşăminte potasice (K_2O)	9	5	3	18
Consum				
Ingrăşăminte azotoase (N_2)	13	8	7	31
Ingrăşăminte fosfatice (P_2O_5)	12	5	2	20
Ingrăşăminte potasice (K_2O)	9	5	3	18

* * *

Evoluţia industriei chimice în India

În tabela de mai jos se indică producţia în mii tone pe an, pentru principalele produse chimice.

Produsul	Numărul de unităţi în 1955	Capacitate anual, fine 1955	Producţia 1954	Producţia 1955	Planul 1960/61
Acid sulfuric	39	242 *)	150,9	156,0	470
Carbură de calciu	3	5 *)	0,4	3,1	24,0
Hidroxid de sodiu	12	44,3 *)	29,3	33,3	135,4
Carbonat de sodiu	2	90,0 *)	48,3	77,3	230,0
Bicarbonat de sodiu	2	4,6	2,1	4,1	
Clor	7	20,0	9,9	11,6	
Clorură de var	3	8,2	2,9	2,7	
Sulfat de amoniu	8	426,0	340	393,0	
Acid fosforic	2	1,7	0,09	0,3	
Superfosfat	14	212,5	105,0	72,4	600
Bisulfit de sodiu	4	0,9	0,4	0,5	
Sulfat de sodiu	4	0,8	0,3	0,3	
Tiosulfat de sodiu	4	2,1	0,6	1,0	
Bicromat	9	5,4	3,2	3,3	
Clorură de amoniu	2	8,3	—	1,7	
Clorură de calciu	3	2,9	0,4	0,6	
Clorură de magneziu	3	34,6	6,6	6,1	
Clorură de zinc	5	1,4	1,0	0,7	
Oxid de zinc	3	12,0	6,2	6,4	
Sulfat feros	9	1,4	0,6	0,5	
Sulfat de cupru	10	2,0	0,8	0,9	
Sulfat de aluminiu	18	57,4	23,9	23,2	
Gudroane brute de cocserie	11	117,3	109,0	111,4	175
Benzen brut	4	9,9	5,05	4,2	6,5
Benzen purificat	2	2,2	0,27	0,92	
Toluen	3	1,6	0,6	0,36	
Naftalină	5	1,0	0,7	1,0	
Smoală	5	—	3,6	4,1	
Coloranţi de sinteză	19	2,57	1,52	1,82	10

*) Capacitate de producţie anuală la 31. XII. 1956

Dezvoltarea industriei chimice în R. P. Polonă

Deși R. P. Polonă dispune de importante baze de materii prime naturale, ca huila, calcarul, sarea, gipsul, pirita, sulful etc, apte pentru dezvoltarea unei puternice industrii chimice; pînă la cel de al doilea război mondial, aceasta a avut o importanță limitată în cadrul economiei poloneze. În anii de după război însă, industria chimică poloneză a început a se dezvolta cu pași repezi, astfel încît în 1955, producția industriei chimice a fost de 5 ori mai mare decît în anul 1938.

Dacă se ia ca bază anul 1949 = 100, evoluția industriei chimice poloneze în anul 1955 este următoarea:

Industria chimică în ansamblu	340
Sodă calcinată	160
Sodă caustică	180
Clor	160
Îngrășăminte fosfatice (P_2O_5)	177
Îngrășăminte azotoase (N_2)	213

Ținînd seama de faptul că indicele de creștere al producției produselor anorganice de bază este sub indicele mediu al întregii industrii chimice, ajungem la concluzia că creșteri mult mai mari au marcat produsele chimice organice.

Producția de acid sulfuric a crescut de asemenea într-un ritm foarte viu, ajungîndu-se la 20 kg/an pe cap de locuitor. În acest scop s-a dezvoltat masiv extracția de pirite, iar începînd din anul 1951 s-a pus în funcțiune o uzină nouă care folosește ca materie primă anhidritul. Descoperirile recente de zăcăminte bogate în sulf, din regiunea Tarnobrzeg vor permite în anii viitori o nouă dezvoltare a fabricației de acid sulfuric.

Dintre ramurile industriei organice de bază, industria cocsochimică a cunoscut dezvoltarea cea mai mare. Fenolul, a cărui fabricare este asigurată de către uzinele Oswiecim și Brzeg-Bolny, a atins în 1955 un tonaj de 2,5 ori mai mare decît tonajul tuturor produselor chimice rezultate la cocserii în anul 1949, iar producția de naftalină a crescut în aceeași perioadă de 6 ori, permițînd astfel o importantă creștere a producției de anhidridă ftalică.

Creșteri masive ale producției au prezentat de asemenea cărbunele activ, insecticidele, piridina precum și coloranții organici de sinteză. Aceștia din urmă sînt fabricați la Zgierz, Wola Krzystoporka și Pabianice. Producția de coloranți de sinteză a crescut din 1948 pînă în 1955 cu 55 %, R. P. Polonă fiind o țară exportatoare pentru coloranți de sulf și coloranții acizi. În anii imediat următori se prevede dezvoltarea industriei de coloranți prin punerea în fabricație a unor clase absolut noi.

Producția de alcool metilic este asigurată de uzina de la Tarnow, iar cea de aldehidă formică care a crescut în ultimii șase ani de șase ori, acoperă complet necesitățile țării.

Fabricația acidului acetic s-a dezvoltat de asemenea într-un ritm asemănător, creindu-se disponibilități pentru export.

Industria farmaceutică precum și cea a fibrelor artificiale s-a dezvoltat într-un ritm proporțional asemănător celui mediu al întregii industrii chimice.

În ceea ce privește producția de mase plastice, aceasta este în momentul de față în plină dezvoltare. Consumul pe cap de locuitor este de 300 g/an articole din policlorură de vinil și din bachelită.

Evoluția consumului de mase plastice

În tabela de mai jos se indică în t/an consumul de mase plastice în anii 1954 și 1955, incluzîndu-se și cel de rășini pe bază de celuloză și de cazeină:

Țara	Producția totală		Termorigide		Termoplastice	
	1954	1955	1954	1955	1954	1955
Austria	7 400	9 800				
Belgia-Luxemburg	14 100	16 600	3 450	3 600	10 650	12 800
Danemarca		1 300	—	1 200	—	100
Franța	84 770	102 160	32 644	40 370	44 625	55 790
Italia	76 863	96 400	37 210	34 700	35 616	57 000
Olanda	21 646	25 662	15 577	18 089	3 545	4 867
Norvegia	7 063	9 004	5 078	7 207	1 985	1 760
Suedia	27 800	31 500	17 500	20 000	5 000	5 700
Anglia	283 100	329 800	144 500	161 000	126 000	154 000
S.U.A.	1 167 801	1 320 942	431 255	499 196	681 795	757 392

Evoluția producției de fibre sintetice.

În tabela de mai jos se indică producția de fibre sintetice în cîteva țări, exprimată în t/an.

Țara	1952	1953	1954	1955	Capacitate 1956
Belgia	680	1 134	1 134	1 225	2 220
Italia	2 130	2 630	7 850	8 630	20 100
Elveția	454	907	1 730	2 360	2 450
Spania	—	—	45	227	907
R.F.G.	4 000	5 400	7 400	11 600	15 880
Anglia	7 250	9 070	15 550	20 850	36 300
Franța	3 130	5 620	7 620	12 250	18 900
Olanda	907	1 090	1 590	2 160	3 630
S.U.A.	95 500	112 000	129 000	172 000	217 000
Canada	3 680	5 000	5 580	6 850	13 600
Argentina	182	91	227	272	318
Brazilia	—	—	—	182	590
Japonia	3 720	6 530	9 700	16 200	33 500
Israel	—	—	45	91	136

* * *

Cercetări în domeniul energiei nucleare în U.R.S.S.

Cu prilejul unei conferințe internaționale ținută la Universitatea din Rochester, profesorul sovietic V. I. Veksler a descris un aparat destinat accelerării de particule pînă la 50.10^9 V ceea ce reprezintă o putere de 5 ori mai mare decît aceea a aceleratorului care va intra recent în funcțiune.

*

Institutul de fizică al Academiei de Științe ucrainiene a publicat o nouă teorie privind absorbția protonilor rapizi de către nucleu; această teorie este foarte utilă pentru calculului reactorilor termonucleari ce folosesc litiu sau bor.

Fizicianul sovietic Kurchatov a prezentat cu prilejul unei conferințe ținută la Harwell, rezultatele cercetărilor efectuate cu privire la fuziunea controlată a hidrogenului. Pentru a obține o temperatură de 10^6 °C fără ca pereții recipientului să fie volatilizați sau topiți, savanții sovietici au folosit fenomenele de contracție realizate cu ajutorul curentului electric, care în traversarea unui tub cu gaze ionizate, creează un cîmp magnetic care comprimă gazele în centrul tubului, depărtîndu-se de la pereți.

ŞEDINŢA LĂRGITĂ A BIROULUI CONSILIULUI CENTRAL A.S.I.T.

La 27 ianarie a. c., la Consiliul Central A.S.I.T. a avut loc şedinţa cu preşedinţii şi secretarii filialelor regionale A.S.I.T., preşedinţii şi secretarii tehnici ai secţiilor de specialitate din Consiliul Central A.S.I.T., redactorii responsabili ai publicaţiilor A.S.I.T. şi numeroşi activişti ai A.S.I.T.

Ing. O. Rusu, prim-secretar al Consiliului Central A.S.I.T., a prezentat un referat cu privire la sarcinile Asociaţiei, ca urmare a hotărîrilor plenarei C.C. al P.M.R. din 27—29 decembrie 1956. In cele ce urmează se va face o expunere succintă a principalelor teze ale referatului.

1. Desbaterea problemelor ridicării nivelului de trai al poporului muncitor, principala preocupare a Asociaţiei. Elementul esenţial al unui program de dezvoltare economică a unei ţări este, după cum se ştie, dezvoltarea industriei, factor hotărîtor al ridicării nivelului de trai al poporului. Creşterea nivelului de trai mai este condiţionată de proporţiile ce se stabilesc în repartizarea venitului naţional între cele trei mari domenii: consum, acumulări şi rezerve. Plenara a indicat ramurile de dezvoltare ale industriei grele în viitor, arătînd necesitatea concentrării resurselor rezultate din acumulare în sectoarele care dau eficacitatea economică maximă. Un astfel de sector este industria chimică, unde condiţiile oferite de bogăţia materiei prime crează posibilităţi multiple. Odată cu dezvoltarea industriei chimice se va acorda o atenţie deosebită ramurilor: minieră, petroliferă, energetică, materiale de construcţii precum şi marilor lucrări începute în primul cincinal. O altă condiţie pentru ridicarea nivelului de trai este existenţa bunurilor materiale la dispoziţia consumatorilor.

Activitatea A.S.I.T. trebuie să se dezvolte şi în viitor, multilateral, cuprinzînd preocupările tuturor ramurilor de producţie, călăuzindu-se însă după indicaţia că toate ramurile economiei naţionale trebuie să conlucreze la mecanizarea şi chimizarea agriculturii, la creşterea producţiei agricole şi a bunurilor de larg consum, necesare îmbunătăţirii continue a aprovizionării populaţiei. Astfel, plenara a hotărît orientarea industriei constructoare de maşini spre producţia de maşini şi utilaj necesar agriculturii, de utilaje petrolifere miniere şi mijloace de transport. Industria chimică a fost orientată spre producţia de îngrăşăminte chimice şi insecto-fungicide, destinate agriculturii precum şi fibre sintetice şi mase plastice pentru bunuri de larg consum. Construcţia de locuinţe într-un timp scurt şi de calitate corespunzătoare va lua o mare dezvoltare.

2. Ridicarea productivităţii muncii şi reducerea preţului de cost prin organizarea ştiinţifică a producţiei, preocupare permanentă a Asociaţiei. Ridicarea productivităţii muncii şi reducerea preţului de cost, necesită un permanent progres al ştiinţei şi tehnicii, introducerea în producţie a celor mai noi cuceriri ale acestora. Reducerea cheltuielilor de producţie paralel cu dezvoltarea producţiei trebuie să fie obţinută prin folosirea mai bună a utilajului de producţie existent, modernizarea utilajului, modernizarea întreprinderilor. Totodată trebuie introduse procedee tehnologice noi, moderne, folosite rezervele de materii prime, materiale, energie, însemnate rezerve ale ridicării productivităţii muncii şi reducerii preţului de cost. Asigurarea unei bune aprovizionări, gospodărirea justă a materialelor, constituie chei ale realizării planului de producţie.

Folosirea unei tehnologii învechite duce la un consum ridicat de materiale, şi în consecinţă, la mărirea greutăţii multor agregate. În privinţa economiei de materii prime, un accent deosebit se pune pe economia metalului. Totodată o atenţie deosebită trebuie acordată economisirii combustibilului şi energiei prin reducerea consumurilor specifice.

A.S.I.T. are datoria de a dezbate cu competenţă problemele organizării ştiinţifice a producţiei, să propună soluţii în scopul obţinerii unei înalte productivităţi, un preţ de cost minim şi o calitate superioară.

În scopul ridicării nivelului de trai, plenara a luat hotărîri privind îmbunătăţiri în domeniul salarizării care constau în ridicarea salariului nominal şi salariului real, cît şi în cointeresarea materială a oamenilor muncii la ridicarea tehnico-economică a producţiei. Plenara a hotărît, în acest sens, înfăptuirea unei normări mai bune a muncii. Pentru o justă rezolvare a problemei normării este nevoie să se asigure o temeinică pregătire tehnologică a fabricaţiei.

3. Participarea mai activă a inginerilor şi tehnicienilor ca şi a Asociaţiei la rezolvarea problemelor organizării ştiinţifice şi conducerii producţiei. Sarcinile şi răspunderea colectivelor din întreprinderi au crescut simţitor prin reducerea centralismului excesiv. Posibilităţile şi drepturile conducerilor din întreprinderi s-au lărgit foarte mult. Iniţiativa oamenilor muncii joacă un rol important în conducerea şi realizarea economiei. Una din formele cele mai eficace de participare a maselor la conducerea producţiei o constituie consfătuirile de producţie.

Cercurile A.S.I.T. au datoria de a colabora cu sindicatele în organizarea acestor consfătuiri, de a dezbate problemele producţiei şi a propune soluţii eficiente.

* * *

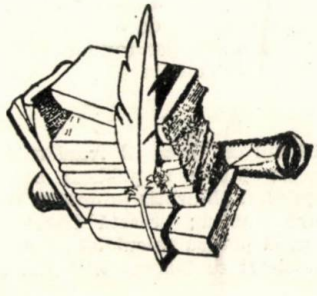
La 25 ianuarie a avut loc la Consiliul Central A.S.I.T. o adunare festivă închinată memoriei Prof. Dr. C. I. Istrati.

Deschizînd adunarea, tov. ing. Anton Constantinescu, locţiitor al ministrului industriei chimice, a subliniat importanţa cercetării şi reconsiderării operei chimiştilor romîni înaintaşi şi totodată a făcut cunoscută decizia Ministerului Industriei Chimice prin care întreprinderea SPIC este denumită „Intreprinderea Constantin Istrati".

Despre viaţa şi opera Prof. Dr. C. I. Istrati a conferenţiat ing. I. Gueron, secretarul Secţiei de Chimie A.S.I.T.

Prof. Eugen Angelescu, membru corespondent al Academiei R.P.R., prorector al universităţii C. I. Parhon, a vorbit despre C. I. Istrati ca profesor şi cercetător.

Au mai luat cuvîntul ing. M. Cîmpeanu, inginer-şef al întreprinderii Constantin Istrati şi O. Şandru de la aceeaşi întreprindere.



Országos Műszaki Könyvtár

CĂTRE CITITORI

In vederea îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie, maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

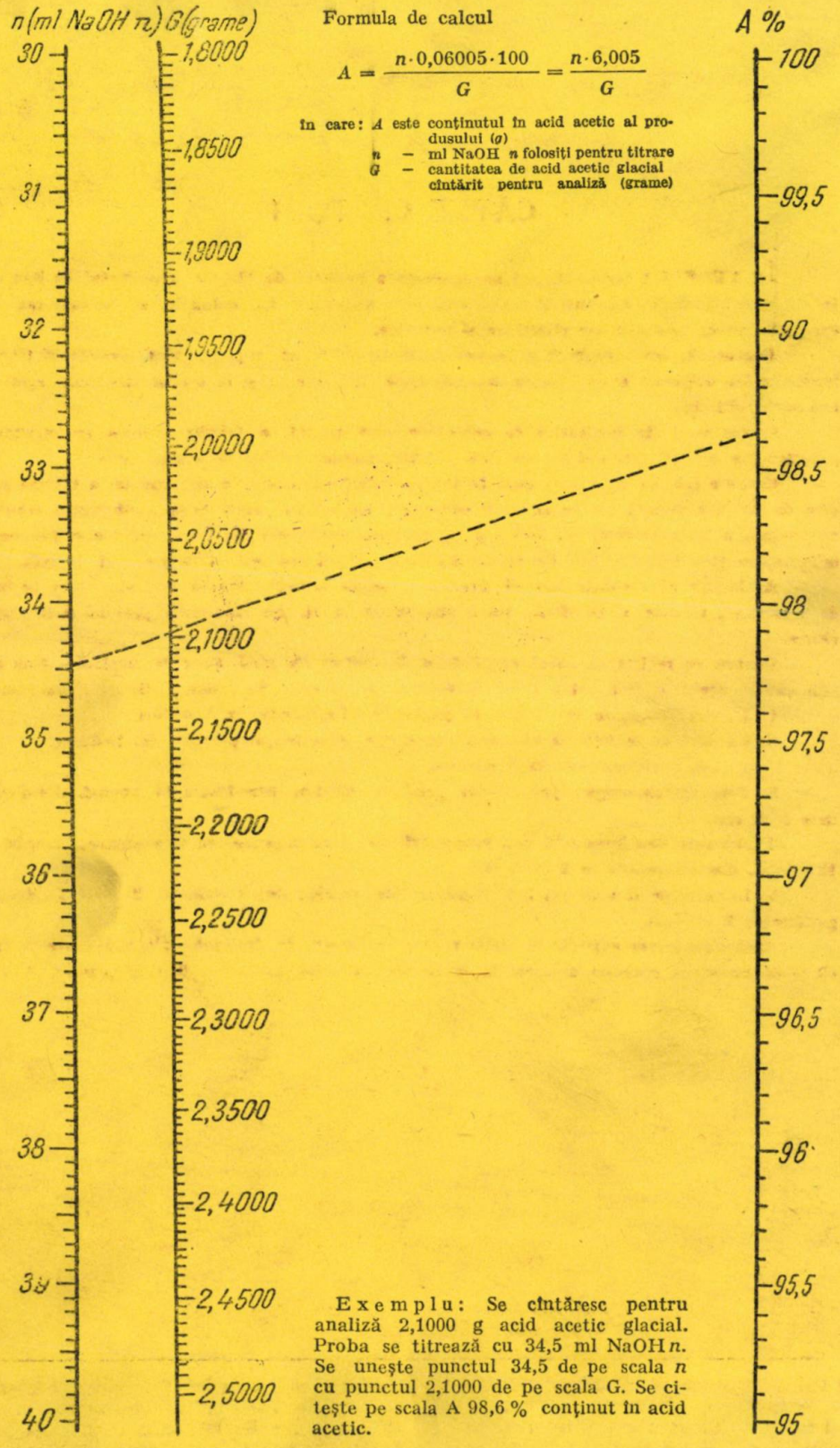
5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective, cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa; Str. Ion Ghica nr. 3, etaj. I, telef. 3.07.30

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Chimice și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția: București str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telef.: 3.57 28 și 3.07.30. Administrația și Casieria: Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT" — Abonamentele se primesc la sediile filialelor și subfilialelor A.S.I.T. din întreaga țară precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T.. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central ASIT 071012 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, București. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; — Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri lei 30 anual. — Prețul unui exemplar 5 lei.

Nomogramă pentru calculul analizelor de acid acetic glacial

Dr. O. Frehden şi *ing. Sara Heller*



Formula de calcul

$$A = \frac{n \cdot 0{,}06005 \cdot 100}{G} = \frac{n \cdot 6{,}005}{G}$$

în care: A este conţinutul în acid acetic al produsului (*g*)
n – ml NaOH n folosiţi pentru titrare
G – cantitatea de acid acetic glacial cîntărit pentru analiză (grame)

Exemplu: Se cîntăresc pentru analiză 2,1000 g acid acetic glacial. Proba se titrează cu 34,5 ml NaOH n. Se uneşte punctul 34,5 de pe scala n cu punctul 2,1000 de pe scala G. Se citeşte pe scala A 98,6 % conţinut în acid acetic.

C. 31e Intrep. Polig. nr. 3, Bucureşti

Lei 5

REVISTA DE CHIMIE

KAT
Institutul de Documentare Tehnică
BUCUREȘTI
ОБМЕН - CLARE
VIMEN - WIMANA
TAUSCH - CMEHA
140

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ȘI AL ASOCIAȚIEI ȘTIINȚIFICE A INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

4

INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICE—ICECHIM
SESIUNEA DE COMUNICĂRI, MARTIE 1957

1957

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII Nr. 4 APRILIE 1957

S U M A R

Pag.

Mihail Florescu: Cercetarea în slujba propăşirii industriei chimice

CHIMIE ANORGANICĂ

Valorificarea complexă a nisipurilor aluvionare din R.P.R. (3 comunicări)

C. Superceanu şi O. Maieru: Baze de materii prime (I) 221
L. Dobrescu şi *I. Giurcanu*: Studiul posibilităţilor de obţinere a unui concentrat titanifer din nisipurile aluvionare indigene (II). 227
G. Gruder, I. Giurcanu şi *C. Răducanu*: Obţinerea albului de titan (III) 231
A. Wohl: Utilizarea clorurii de sodiu pentru obţinerea unui îngrăşământ fosfatic. Nota I. 233
E. Ionescu, N. Mendelsohn, Gh. Dumi rescu şi *F. Bunuş*: Obţinerea aluminei pentru electroliză, prin procedeul prăjirii cu calcar şi sodă. 235
A. Kalman, V. Ionescu, M. Man, M. Munteanu şi G. Budici: Contribuţii la studiul procesului de carbonatare în industria sodei calcinate. Comunicarea I. . . . 241
A. Kalman şi *M. Man*: Viteza de dizolvare a clorurii de sodiu din zăcăminte naturale de sare. 244
G. Gruder: Experimentarea celulei verticale de fabricare a cloraţilor alcalini 247
O. Creangă: Metoda de purificare a piroluzitei naturale 251
V. Craiu: Aplicarea electropolizării şi a plumbuirii electrolitice pentru protecţia unor utilaje chimice. 253
L. Schwartz şi *N. Mendelsohn*: Aparatura emailată pentru industria chimică 255
C. Giurcanu: Contribuţii la studiul procesului de elaborare a feromanganului din minereuri indigene. 257
R. Petcov şi *G. Răducanu*: Dozarea colorimetrică a bioxidului de siliciu în cantităţi mari. 259
G. Stănescu: Contribuţii la determinarea cantităţilor mici de calciu pe cale colorimetrică 260

CHIMIE ORGANICA

D. Costescu: Contribuţii la sistematizarea domeniului produşilor macromoleculari. Nota III. 261
I. Gavăt şi *P. Soviani*: Fenoplaste modificate 263
I. Minţer şi *S. Birnbaum*: Determinarea funcţiei de distribuţie moleculară la policaprolactamă prin repartizarea selectivă în sisteme lichide nemiscibile. 272
F. Stoenescu şi *R. Mihail*: Răşini epoxidice 278
D. Costescu şi *M. Vlădeanu*: Mase plastice pe bază de acetat de polivinil (VINACET) 283
A. Brenman: Randamente mărite în sinteza butadienei din alcool etilic cu catalizatori pe bază de oxid de magneziu 286
A. Spiliadis, D. Breţcanu şi *E. Bădic*: Contribuţii la sinteza acidului 1-oxinaftalin-3,6,8-trisulfonic şi metoda de analiză în controlul procesului de diazotare a acidului 1-aminonaftalin-3,6,8-trisulfonic. 291
A. Spiliadis, D. Breţcanu şi *E. Bădic*: Cercetări privind metoda de dozare a acidului 1-oxinaftalin-3,6,8-trisulfonic în prezenţa acidului 1,8-dioxinaftalin-3,6-disulfonic (ac. cromotropic). 296
Gh. Trandafirescu, A. Miss şi *G. Spirescu*: Metoda de preparare a esterilor fără catalizator la temperatură ridicată. 302
St. Anastasiu şi *E. Jelescu*: O nouă metodă pentru neutralizarea sulfonatelor acide puţin rezistente la hidroliză. 305
DOCUMENTARE. 308
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 320

★

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **St. Lupan**, redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu** — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuş** — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. şi laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zupan.**

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Михаил Флореску: Исследование вцеляк развития химической промышленности	
Комплексное использование аллювиальных песков РНР. (3 сообщения)	
К. Суперчану и *О. Майеру:* Сообщение I. Сырьевые базы (I)	221
Л. Добреску и *И. Джуркану:* Исследование возможности получения титано-зого концентрата из местных аллювиальных песков (II)	227
Г. Грудер, И. Джуркану и *Г. Радукану:* Получение тита зового бе ого (III)	231
А. Воль: Использование хлористого натрия для получения ф сфатного удобрения. Заметка I	234
Е. Ионеску, Н. Мендельсон, Г. Думитреску и *Ф. Бунуш:* Получение глинозема для электролиза способом обжига известняком и содой	235
А. Калман, В. Ионеску, М. Мунтяну и *Г. Будич:* К вопросу изучения процесса карбонатирования в п оизводстве калцинированной соды	241
А Калман и М. Ман: Скорость растворения хлористого натрия из природных залежей.	244
Галя Грудер: Испытание вертикальной ячейки для производства щелочных хлоратов,	247
О. Крянга: Метод очистки природного пиролюзита	251
В. Краю: Применение электрополировки и электролитного освинцовывания для защиты химического оборудования	253
Л. Шварц и *Н. Мендельсон:* Эмалированная аппаратура для химической промышленности	255
К. Джуркану: К вопросу изучения процесса выработки ферромарганца из местной руды	257
Р. Петков и *Г. Радукану:* Колориметрическая дозировка больших количеств кремне ема	259
Г, Станеску: К вопросу колориметрического определения малых количества кальция	260
Д. Костеску: К вопросу систематизации в области макромолекуляриых продуктов. Заметка III. Тепловая стабильность—критерий систематизации	261
И. Гават и *П. Совиани:* Модифицированные фенопласты	264
И. Минцер и *С. Бирнбаум:* Определение молекулярной функции распределения поликапролактама путем селектив ого распределения на несме ивающиеся жидкие системы	271
Ф. Стоенеску и *Р. Михаил:* Смолы эпокси	278
Д. Костеску и *М. Владяну:* Пластмассы из поливинилацетата	283
А. Бренман: Увеличенные выходы при синтезе бутадиена из этилового спирта с катализаторами на основе окиси магния	286
А. Спилиадис, Д. Брецкану и *Е. Бадик:* К вопросу синтеза 1-оксинафталин—3, 6, 8—трисульфоновой кислоты и метод анализа при контроле процесса диазотирования 1-аминонафталин —3,6,8 — трисульфоновой кислоты	291
А, Спилиадис, Д. Брецкану и *Е, Бадик:* Исследование метода дозировки 1-оксинафталин—3, 6, 8—трисульфоновой (хромотроп ной) кислоты	296
Г. Трандафиреску, А. Мисс и *Дж. Спиреску:* Метод производства сложных эфиров без катализатора при высокой температуре	302
Ш. Атанасиу и *Е. Желеску:* Новый метод нейтрализации неустойчивых на гидролиз кислых сульфонатов	305

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Mihail Florescu: Die Forschung im Dienst des Fortschrittes der chemischen Industrie	
Ueber die verschiedenliche Verwertung der Schwemmsande in der R.V.R. (3 Mitteilungen)	
C. Superceanu und *O. Maieru:* Rohstoffbasis (I)	221
L. Dobrescu und *I. Giurcanu:* Studium der Gewinnungsmöglichkeiten eines Titan-Konzentrates aus inländischem Schwemmsande (II)	227
G. Gruder, I. Giurcanu und *C. Răducanu:* Gewinnung von Titanweiss (III)	231
A. Wohl: Die Verwendung von Natriumchlorid zur Erzeugung eines phosphatischen Düngemittels. I. Notiz.	234
E. Ionescu, N. Mendelsohn, Gh. Dumitrescu und *F. Bunuș:* Gewinnung von Tonerde für Elektrolyse im Röstverfahren mit Kalkstein und Soda	235
A. Kalman, V. Ionescu, M. Man, M. Munteanu und *G. Budici:* Beitrag zum Studium des Karbonisierungsprozesses in der Industrie der kalzinierten Soda. I. Mitteilung	241
A. Kalman und *M. Man:* Über die Lösungsgeschwindigkeit des Natriumchlorids aus den natürlichen Salzlagern	244
G. Gruder: Versuche der Herstellung von Alkalichloraten in der senkrechten Zelle	247
O. Creangă: Die Reinigungsmethode des natürlichen Pyrolusits	251
V. Craiu: Die Anwendung des Elektropolierens und der elektrolytischen Verbleiung zum Schutze chemischer Apparatur	253
L. Schwartz und *N. Mendelsohn:* Emaillierte Apparatur für die chemische Industrie	255
C. Giurcanu: Beiträge zum Studium der Herstellung von Ferromangan aus inländischen Erzen	257
R. Petcov und *G. Răducanu:* Kolorimetrische Bestimmung grosser Mengen von Siliziumdioxyd	259
G. Stănescu: Beiträge zur kolorimetrischen Bestimmung geringer Calciummengen	260
D. Costescu: Beiträge zur Systematisierung der hochmolekulären Produkte. III. Notiz	261
I. Gavăt und *P. Soviani:* Modifizierte Phenoplaste	264
I. *Mintzer* und *S. Birnbaum:* Die Bestimmung der molekulären Verteilungsfunktion im Polykaprolaktam durch selektive Aufteilung in Systemen unmischbarer Flüssigkeiten	271
F. Stoenescu und *R. Mihail:* Epoxy-Harze	278
D. Costescu und *M. Vlădeanu:* Plastische Massen aus Vinylacetat	283
A. Brenman: Erhöhte Ausbeute in der Butadiensynthese aus Äthylalkohol mit Magnesiumoxydkatalysatoren	286
A. Spiliadis, D. Breţcanu und *E. Bădic:* Beiträge zur Synthese der 1-Oxynaphtalin-3,6,8-trisulfonsäure und zur analytischen Methode zum Prüfen des Diazotierungsverfahrens der 1-Aminonaphtalin-3,6,8-trisulfonsäure	291
A. Spiliadis, D. Breţcanu und *E. Bădic:* Beirräge zur Bestimmungsmethode der 1-Oxynaphtalin - 3,6,8 - trisulfonsäure in Gegenwart der 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfonsäure (chromotropischen Säure)	296
Gh. Trandafirescu, A. Miss und *G. Spirescu:* Eine Methode für die Esterherstellung ohne Katalysator bei hoher Temperatur	302
St. Anastasiu und *E. Jelescu:* Eine neue Methode für die Neutralisation der sauren, leichthydrolisierbaren Sulfonate	305

SOMMAIRE

Page

Mihail Florescu: Les recherches au service du progrés de l'ndustrie chimique

La valorification des sables alluvionaires dans la R.P.R. (3 communications)

C. Superceanu et *O. Maieru* : Bases des matières premières (I) 221

L. Dobrescu et *I. Giurcanu* : L'étude des possibilités d'obtention d'un concentrate de titane à partir des sables alluvionaires indigènes (II) 227

G. Gruder, I. Giurcanu et *C. Răducanu* : L'obtention du blanc de titane (III) . . . 231

A. Wohl : L'utilisation du chlorure de sodium pour l'obtention d'un engrais phosphaté. I-ère Note. 234

E. Ionescu, N, Mendelsohn, Gh. Dumitrescu et F. Bunuş : L'obtention de l'alumine pour l'électrolyse à l'aide du procédé de grillage avec calcaire et soude 235

A. Kalman, V. Ionescu, M. Man, M. Munteanu et *G. Budici* : Contribution à l'étude du procès de carbonatation dans l'industrie de la soude calcinée. I-ère communication 241

A. Kalman et *M. Man* : La vitesse de solubilisation du chlorure de sodium des gisements naturels de sel 244

G. Gruder : Essais de la céllule verticale dans la fabrication des chlorates alcalins 247

O. Creangă : Méthode pour la purification de la pyrolusite naturelle 251

V. Craiu : Application du polissage éléctrique et du plombage éléctrolytique pour la protection de quelques appareils chimiques. . . . 253

L. Schwartz et *N. Mendelsohn* : L'appareillage emaillé pour l'industrie chimique. 255

C. Giurcanu : Contributions à l'étude du procès d'élaboration du ferro-manganèse à partir des minerais indigènes 257

R. Petcov et *G. Răducanu* : Le dosage colorimetrique du bioxyde de silicium en grandes quantitées. 259

G. Stănescu : Contributions à la détermination colorimétrique des petites quantitées de calcium 260

D. Costescu : Contributions à la systematisation dans le domaine des produits macromoléculaires. III-ème note 261

I. Gavăt et *P. Soviani* : Phenoplastes modifiées 264

I. Mintzer et *S. Birnbaum* : Détermination de la fonction de distribution moléculaire dans le polycaprolactame par répartition sélective dans les systèmes liquides nonmiscibles 271

F. Stoenescu et *R. Mihail* : Résines époxidiques 278

D. Costescu et *M. Vlădeanu* : Matières plastiques à base d'acétate de vinyle 283

A. Brenman : Rendements augmentés dans la synthèse du butadiène à partir d'éthanol avec des catalyseurs à base d'oxyde de magnesium. 286

A. Spiliadis, D. Breţcanu et *E. Bădic* : Contributions à la synthèse de l'acide 1-hydroxynaphtalène-3,6,8-trisulphonique et à la méthode d'analyse de contrôle du procès de diazotation 291

A. Spiliadis, D. Breţcanu et *E. Bădic* : Études sur la méthode du dosage de l'acide 1-hydroxynaphtalène-3,6,8-trisulphonique en présence de l'acide 1,8 - dihydroxynaphtalène - 3,6-disulphonique (acide cromotropique) 296

Gh. Trandafirescu, A. Miss et *G. Spirescu*: Méthode de préparation des esters sans catalyseurs, à haute température 302

St. Anastasiu et *E. Jelescu* : Nouvelle méthode pour la neutralisation des sulphonées acides, peu résistentes à l'hydrolise 305

SUMMARY

Page

Mihail Florescu: Research in the service of chemical industry progress

Complex valorification of alluvial sands in the R.P.R. (3 reports)

C. Superceanu and *O. Maieru* : Raw material bases (I) 221

L. Dobrescu and *I. Giurcanu* : The possibilities of obtaining a titanium concentrate from indigenous alluvial sands (II) 227

G. Gruder, I. Giurcanu and *C. Răducanu* : Preparation of titanium white (III) 231

A. Wohl : Utilisation of sodium chloride in view of obtaining phosphatic fertilizer. I. Note. . . 234

E. Ionescu, N. Mendelsohn, Gh. Dumitrescu and *F. Bunuş* : The manufacture of alumina for electrolysis in the roasting method with limestone and soda. 235

A. Kalman, V. Ionescu, M. Man, M. Munteanu and *G. Budici* : Contributions to the study of carbonatation process in the manufacture of soda ash. I. Report.. 241

A. Kalman and *M. Man* : Solubility velocity of natrium chloride from the natural salt strata 244

G. Gruder : Experiments in using the vertical cell for the manufacture of alkali chlorates. . 247

O. Creangă : A purification method for natural pyrolusite. 251

V. Craiu : Application of electropolishing and lead plating for the protection of some chemical equipments. 253

L. Schwartz and *N. Mendelsohn* : Enamelled apparatus for the chemical industry . . . 255

C. Giurcanu : Contributions to the study of the manufacture of ferro-manganese from domestic ores. 257

R. Petcov and *G. Răducanu* : Colorimetric determination of large amounts of silicium dioxyde 259

G. Stănescu : Contributions to the colorimetric determination of small amounts of calcium 260

D. Costescu : Contributions to the systematisation of high polymer field III. Note 261

I. Gavăt and *P. Soviani* : Modified phenoplastes. 264

I. Mintzer and *S. Birnbaum* : Determination of molecular distribution function of the polycaprolactame with selective partition in immiscible liquid systems. 271

F. Stoenescu and *R. Mihail* : Epoxy resins. . 278

D. Costescu and *M. Vlădeanu* : Plastics from vinyl acetate. 283

A. Brenman : Increased yields in butadiene synthesis from ethanol with magnesium oxyde catalysts. 286

A. Spiliadis, D. Breţcanu and *E. Bădic* : Contributions to the synthesis of 1-hydroxynaphtalene-3,6,8-trisulphonic acid and to the analysis in the controle of the 1-aminonaphtalene-3,6,8-trisulphonic acid diazotation process. 291

A. Spiliadis, D. Breţcanu and *E. Bădic* : Researches in the analytical method of 1-hydroxynaphtalene -3,6,8-trisulphonic acid in presence of 1,8-dihydroxynaphtalene-3,6-disulphonic acid (chromotropic acid). 296

Gh. Trandafirescu, A. Miss and *G. Spirescu* : Method of ester preparation without catalyst, at high temperature. 303

St. Anastasiu and *E. Jelescu* : New method for the neutralisation of easy hydrolisable acid sulphonates. 305

К. Суперчану и О. Маеру: Сырьевые базы I.

Дается минералогическая характеристика металлоносных и полезных пород в титаносодержащих аллювиях в целях их комплексного химико-металлургического использования.

Полезными минералами содержащимися в аллювиальной массе подкарпатской зоны Фагарашских гор являются: ильменит, циркон, рутил, титанит, магнетит, золото, хромит, апатит, дистен, силиманит и гранаты, среди которых титановые минералы ($FeTiO_3$-TiO_2) обладают средней концентрацией в 1—3 кг/м³. Концентраты полученные отделением в плотных средах, достигают 40% TiO_2.

553.494 ; 669.295 ; 669.296

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

Е. Ионеску, Н. Мендельсон, Г. Думитреску и Ф. Бунуш: Получение глинозема для электролиза способом обжига известняком и содой.

В статье указывается на возможность производства глинозема для электролиза из румынских бокситов с резко выраженной диаспоровой характеристикой и с непостоянным химическим составом.

Полученные выходы свыше 90% в лабораторных условиях и свыше 85% в проведенных промышленных испытаниях обеспечивают как повышенную производительность установок так и себестоимость близкая к ценам мирового рынка.

661.862.22

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

Л. Добреску и Инна Джуркану; Исследование возможности получения титанового концентрата из местных эллювиальных песков II.

Местные аллювиальные пески являются ценным сырьем для химической и металлургической промышленности, благодаря содержанию полезных минералов, (ильменит, магнетит, рутил, циркон и гранаты), их особым свойствам: отсутствие цементации, различная зернистость полезных минералов, сводящая разделение к обычному отсеву.

Указывается на возможность экономичного получения концентрата с не менее 40% TiO_2 при удовлетворительном выходе.

669.295 ;669.296

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

А. Калман, В. Ионеску, М. Ман, М. Мунтяну и Дж. Будич: К вопросу изучения процесса карбонатирования в производстве кальцинированной соды.

Проведено определение основных факторов процесса карбонатирования в целях интенсификации производительности колонн для карбонатирования — осаждения на производстве кальцинированной соды. Согласно диаграммам построенным на основеданных полученных при работе одной промышленной колонны уточняется практическое значение наблюдения за сотношением CO_2/титр для повышения производительности колонны.

661.321.31

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

Галя Грудер, Инна Джуркану и К. Радукану: III Получение титанового белого

Исследовано в лабораторном масштабе получение окиси титана из концентратов добытых из аллювиальных песков. В сущности, процесс состоит из обработки концентратов серной кислотой, растворения сульфатов, восстановления железа, отделения сульфата железа кристаллизацией и гидролиза.

Из полученного гидролизом осадка после фильтрования, сушки и прокаливания, получается окись титана. Выход TiO_2 составляет 80, 5%; чистота конечного продукта 98%.

661.882

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

А. Калман и Маринела Ман: Скорость растворения хлористого натрия из природных соляных залежей.

Зная скорости растворения в вертикальном и горизонтальном направлениях можно определить параметры для работы направленных скважин, контролировать глубину разработки и обеспечить правильное распределение напряжений в разработанном массиве. Данная работа преследовала определение этих скоростей растворения в одном соляном месторождении, которое явится сырьевой базой для нового завода аммиакальной соды и будет разрабатываться направленным способом.

661.426

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

А. Воль: Исползование хлористого натрия для получения фосфатного удобрения.

Сделана попытка замещения соды хлористым натрием для производства щелочного термофосфата, Удалось выделить хлор из апатита, получив таким образом обесфторенный термофосфат, содержащий 30% P_2O_5. Из этого количества 90% растворяются в лимонной кислоте и 50% в реагенте Петермана.

661.632.72

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

Галя Грудер: Испытание вертикальной ячейки для производства щелочных хлоратов.

На основе разработки технологического процесса в лабораторных условиях, его испытание для электролитического производства щелочных хлоратов было произведено на опытной установке. Процесс делает возможным производство хлоратов непосредственно из хлоридов, без расходования газообразного хлора.

Описывается испытанный образец ячейки, указываются условия работы и достигнутые результаты, являющиеся вполне удовлетворительными сравнительно с приведенными в литературе данными.

661.445
66.087

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

О. Крянга: Метод очистки природного пиролюзита.

Природный пиролюзит, нуждается в химической очистке или активировании. Способ Г.А.П. инж. С. С. Маркова применим только для руды с значительным содержанием полезного ископаемого, какой является, например, советская руда. Учитывая значительное содержание примесей в местных рудах, был разработан другой способ, отвечающий данным химическим и минералогическим условиям. Получен высококачественный пиролюзит по значительно более низкой себестоимости сравнительно с импортной рудой.

661-871.16

Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 4 (aprilie)

Р. Петков и Г. Радукану: Колориметрическая дозировка больших количеств кремнезема.

В целях замещения методов нуждающихся в применении платиновых тигелей, метод применяемый для колориметрического определения небольших количеств SiO_2 в котельных водах освоен для определения значительных количеств SiO_2.

545.81 : 546.28

Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 4 (aprilie)

Виорика Краю: Применения электрополировки и электролитного освинцовывания для защиты химического оборудования.

Электрохимическая полировка была использована для обработки внутренней поверхности аппаратов, в которых производится полимеризация хлорвинила в эмульсии.

При применении способа электролитного освинцовывания получаются также однородные и плотно прилагающие свинцовые покрытия, необходимые для ваккумной апаратуры, теплообменников центрифуг и центробежных насосов.

620.197
621.793

Revista de Chimie, VIII. (1957) 4 (aprilie)

Г. Станеску: К вопросу колориметрического определения незначительных количеств кальция.

Указываемый в литературе метод был подвергнут изменению в целях устранения ряда операций фильтрации и промывки. Приводятся достигнутые результаты, а также метод работы.

545.81 : 546.41

Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 4 (aprilie)

Л. Шварц и Н. Мендельсон: Эмалированная аппаратура для химической промышленности.

Описываются технологическое факторы, обусловливающие производство эмалированной аппаратуры для химической промышленности (проектирование, металлическая основа, рецептура кислотоупорной эмали и т. д.)

Указывается производимая эмалированная аппаратура и результаты ее испытания в производственных условиях.

Приводятся соображения и связи с возможностью производства такого рода аппаратуры в нашей стране.

620.197
621.793

Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 4 (aprilie)

Д. Костеску: К вопросу систематизации в области макромолекулярных продуктов Заметка III. Тепловая стабильность — критерий систематизации.

Рассматривается возможность систематизации этой области, путем определения связи существующей между структурой и свойствами, в целях направления дальнейшего развития данного вопроса.

Вносится предложение по систематизации на основе связи энергии, причем для образования стабильных полимеров определяется низший предел в 50 ккал/связь.

541.9;
679.5

Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 4 (aprilie)

К. Джуркану: К. вопросу изучения процесса выработки ферромарганца из местной руды.

Определяются оптимальные условия работы с точки зрения выхода и качества получаемого продукта. Исследовалось влияние избытка восстановителя, соответственно степени восстановления шихты на потери марганца в шлаке, в зависимости от основности последнего, содержания Mn в 50—55% ферромарганце и в зависимости от содержания кремния. Построена кривая, дающая представление о промышленной продукции.

669.15 : 669.74

Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 4 (aprilie)

И. Гават и П. Совиани: Модифицированные фенопласты.

Синтетизированы альбертолы модифицированные малеиновокислым ангидридом в целях получения высококачественных продуктов: светлый цвет, повышенная точка плавления, более обширная область растворения, а также снижение стоимости фенопластов, применяемых как клеющие вещества.

679.562.33

Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 4 (aprilie)

И. Минцер и С. Бирнбаум Определение молекулярной функции распределения поликапролактама путем селективного распределения на несмешивающиеся жидкие системы.

Приводится ряд литературных данных по фракционированию полимеров путем последующего разделения на два жидких слоя. Систематически рассматривается молекулярное распределение поликапролактама фракционированного в две тройные системы, одна при помощи пары жидкостей м-крезол-бензин, а другая — нерассмотренная в литературе — посредством пары фенол-бензин.

679.577.2;
541.6

Revista de Chimie VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

А. Спилиадис, Д. Брецкан и Е. Бадик: К вопросу синтеза 1-оксинафталин — 3,6,8 — трисульфоновой кислоты и метод анализа при контроле процесса диазотирования 1-аминонафталин — 3,6,8 — трисульфоновой кислоты.

Описываются результаты исследований метода селективной дозировки 1-оксинафталин — 3,6,8 — трисульфоновой и 1,8 — диоксинафталин - 3, 6— дисульфоновой (хромотропной) кислот, находящихся в смеси.

Метод применяется при контроле процесса щелочного плавления 1-оксинафталин—3, 6, 8—трисульфоновой кислоты для производства хромотропной кислоты.

668.744.34

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

Р. Михаил и Ф. Стоенеску: Смолы эпокси.

Описывается получение промежуточного продукта дифенилолпропана путем конденсации фенола и ацетона в сернокислой среде, в присутствии тиогликольной кислоты.

Даются результаты конденсации дифенилолпропана с эпихлогидрином и глицеринхлоргидрином.

В последней части статьи отмечается стадия исследований в этом направлении в химическом научно-исследовательском институте.

678.744

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

А. Спилиадис, Д. Брецкану и Бадик: Исследование метода дозировки 1-оксинафталин — 3,6,8 — трисульфоновой кислоты при наличи 1,8-диоксинафталин—3,6—дисульфоновой (хромотропной) кислоты.

Приводится результат исследования аналитического метода при контроле процесса диазотирования 1-аминонафталин—3, , 8—трисульфоновой кислоты (кислота Т) в 33% SO_4H_2.

С помощью данного метода построены кривые развертывания процесса во времени, при различных температурных условиях, времени и содержаниях минеральных солей.

668.744.34;
545.2

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

Д. Костеску и М. Владяну: Пластмассы из поливинилацетата.

Исследованы прессовочные пластмассы из поливинилацетата с наполнителем из кальцита, причем определяется эффект соотношения различных смол в связующем.

Работа преследовала получение твердых материалов для граммофонных пластинок.

678.744

Revista de Chimie, VIII, (1967) nr. 4 (aprilie

Г. Трандафиреску, А. Мисс и Дж. Спиреску: Метод производства сложных эфиров бдз катализатора при высокой температуре.

Дается описание работ, в которых сделана попытка устранить катализатор в различных реакциях этерификации. При этом действие катализатора на скорость реакции было заменено повышением температуры. Исследования проведенные для бутилового эфира изоникотиновой кислоты были распространены также на приготовление пластификаторов группы сложных эфиров, при котором желательно получение выхода близкого к расчетному и исключение нейтрализационной фазы.

66.095.1
547.29
547.826

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

А. Бренман: Увеличенные выходы при синтезе бутадиена из этилового спирта с катализаторами на основе окиси магния.

Производство бутадиена из этилового спирта является относительно дорогим способом, так что даже незначительное повышение выхода ведет к снижению себестоимости продукта. Описываются примененные методы и результаты использования катализатора, благодаря которым удалось увеличить выход. Дальше приводится способ регенерации катализатора, продолжительность цикла взаимодействия и возврат бутадиена из выходящих в реакцию газов на полупромышленной установке, вырабатывающей 8 $кг_2$ C_4H_6 в сутки.

678.771.24

Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 4 (aprilie)

Ш. Атанасиу и Е. Желеску: Новый метод нейтрализации неустойчивых на гидролиз кислых сульфонатов.

Разработан новый метод нейтрализации серных сложных эфиров и моноглицеридов жирных или нафтеновых кислот щелочными карбонатами в виде густой пасты на коллерганге.

Приводятся физико-химические соображения, положенные в основу метода, результаты исследований и преимущества применения метода в производстве.

665.382

Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 4 (aprilie)

C. Superceanu und O. Maieru: **I. Mitteilung — Rohstoffbasis.**

In dieser Mitteilung wird ein neuer Rohstoff für die chemisch-metalurgische Industrie der Titan — und Zirkonprodukte dargestellt.

Dieser Rohstoff kommt in den Sandlagerstätten der vorkarpatischen Zonen des Fogarascher Kristalinmassivs vor. Die bedeutendsten Mineralien sind: Ilmenit, Rutil und Zirkon mit einem Durchschnittsinhalt von 1—3 kg/m³. Verwertbare Mineralien sind noch: Gold, Magnetit, Apatit, Granate, Disten, Sillimanit, u.s.w. Die durch hydrogravitische Methoden und in dichten Medien erhaltenen Konzentrate ergaben 40 % TiO_2 und 20 % ZrO_2.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

553.494 ;669.295 ;669.296

E. Ionescu, N. Mendelsohn, Gh. Dumitrescu und F. Bunuș: **Gewinnung von Tonerde für Elektrolyse im Röstverfahren mit Kalkstein und Soda.**

Das Studium zeigt die Möglichkeit der Herstellung von Tonerde für Elektrolysenzwecke aus inländischen diasporischen Bauxiten mit veränderlicher chemischer Zusammensetzung.

Die 90 %-ige Ausbeute in Laboratoriumsversuchen und 95 %-ige Ausbeute in den Versuchen auf industriellem Masstabe versichern sowohl eine erhöhte Produktivität der Anlagen, als auch einen Preis der mit dem internationalen vergleichbar ist.

661.862.22 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

L. Dobrescu und Inna Giurcanu: **II. Mitteilung — Studium der Gewinnungsmöglichkeiten eines Titankonzentrates aus inländischem Schwemmsande.**

Der Schwemmsand aus den inländischen Anschwemmungsgebieten, welcher Ilmenit, Magnetit, Granat, Rutil enthält, weist erhebliche Unterschiede zwischen den Grössenwerten der nutzbaren und sterilen Mineralien auf, auf Grund deren man durch volumetrische Klassifikation bei 0,5 mm eine erste Anreicherung von 0,7—2 % TiO_2 erhielt.

Dieser Sand ermöglicht eine Konzentration am Tische welche Konzentrate von 40 % TiO_2 ergab.

669.295 ; 669.296 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

A. Kalman Valeria Ionescu, Marinela Man, Mariana Munteanu und Georgeta Budici: **Beitrag zum Studium des Karbonisierungsprozesses in der Industrie der kalzinierten Soda. 1. Mitteilung.**

Die Verfasser verfolgten die Bestimmung der wichtigen Faktoren des Karbonisierungsprozesses um die Produktivität der Karbonisierung-Präzipitations-Kolonnen in der Industrie der kalzinierten Soda zu erhöhen.

661.321.31 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

Galia Gruder, Inna Giurcanu und C. Răducanu: **III. Mitteilung — Gewinnung von Titanweiss.**

Die Gewinnung des Titanweiss aus Konzentraten von Schwemmsand wurde im Laboratorium untersucht. Der Prozess besteht hauptsächtlich in Behandlung der Konzentrate mit Schwefelsäure, Auflösung der Sulfate, Reduktion des Eisens, Abscheidung des Eisensulfats durch Kristallysation, Hydrolyse.

Aus dem nach Filtrieren, Trocknen und Kalzinieren durch Hydrolyse erhaltenen Niederschlag, wird Titanweiss erhalten. Die Extraktionsausbeute in TiO_2 ist 80,5 %; die Reinheit des Endproduktes beträgt 98 %.

661.882 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

A. Kalman und Marinela Man: **Über die Lösungsgeschwindigkeit des Natriumchlorids aus den natürlichen Salzlagern.**

Auf Grund der Kenntnis der vertikalen und horizontalen Auflösungsgeschwindigkeit, können die Parameter bestimmt werden, welche für den Gang gelenkter Sonden notwendig sind; desgleichen kann die Ausbeutungstiefe kontrolliert und dadurch eine richtige Kräfteverteilung im ausgebeuteten Salzmassiv erreicht werden.

661.426 Revista de Chimie VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

A. Wohl: **Die Verwendung von Natriumchlorid zur Erzeugung eines phosphatischen Düngemittels I. Notiz.**

Es wurde der Versuch unternommen, Soda durch Natriumchlorid bei der Erzeugung alkalischer Thermophosfate zu ersetzen. Es gelang das Chlor aus dem Apatit zu entfernen und ein entfluoriertes Thermophosphat mit cca 30 % P_2O_5 zu gewinnen, davon 90 % in Zitronensäure und 50 % im Petermann'schen Reaktiv löslich.

661.632.72 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

Galia Gruder: **Versuche der Herstellung von Alkalichloraten in der senkrechten Zelle.**

Nach Richtigstellung des technologischen Prozesses im Laboratorium, wurde in der Versuchsanlage die Experimentierung des technologischen Prozesses für die elektrolytische Gewinnung der Alkalichlorate vorgenommen, ein wirtschaftlich-wichtiger Prozess da dadurch Chlorate direkt aus Chloriden, ohne Chlorverbrauch erzeugt werden.

Es wird die Versuchszelle beschrieben, die Arbeitsbedingungen und die erzielten Ergebnisse vorgeführt, welche im Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen, vollkommen zufriedenstellend sind.

661 445
66.087
Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

O. Creangă: **Die Reinigungsmethode des natürlichen Pyrolusits.**

Die Methode des Ingenieurs S. S. Markov, die sich nur für reiche Erze, wie die sowjetischen es sind, eignet, ist auf die rumänischen Erze nicht anwendbar. Es wurde eine neue Methode versucht, die vom chemischen und mineralogischen Standpunkt zufriedenstellend ist.

Man erhielt ein Pyrolusit bester Qualität zu einem niedrigeren Preis als für das Import-Erz.

661.871.16 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

Raisa Petcov und Georgeta Răducanu: **Kolorimetrische Bestimmung grosser Mengen von Siliziumdioxyd.**

Um die Methoden, welche Platintiegel benützen, zu ersetzen, wurde die zur Bestimmung geringer im Kesselwasser befindlichen Mengen von SiO_2 benützte Methode auf die kolorimetrische Bestimmung grosser Mengen SiO_2 ausgedehnt.

545.81 : 546.28 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

Viorica Craiu: **Die Anwendung des Elektropolierens und der elektrolytischen Verbleiung zum Schutze chemischer Apparatur.**

Das Elektropolieren wurde für die Verarbeitung der inneren Flächen der Apparaturen für die Polymerisation der Vinylchloridemulsion verwendet.

Durch den elektrolytischen Verbleiungsprozess, konnten dünne homogene und anhaftende Bleiniederschläge erhalten werden, die für Vakuumapparatur, Wärmeaustauscher, Zentrifugen, Zentrifugalpümpen notwendig sind.

620.197
621.793 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

Graziella Stănescu: **Beiträge zur kolorimetrischen Bestimmung geringer Calciummengen.**

Die in der Literatur angeführte Methode wurde zum Zwecke der Auschaltung einiger Filtrier—und Waschphasen abgeändert. Es werden eine Reihe von Ergebnissen, wie auch die Arbeitsmethode vorgeführt.

545.81 : 546.41 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

L. Schwartz und N. Mendelsohn: **Emaillierte Apparatur für die chemische Industrie.**

Es werden die technischen Faktoren angeführt, welche die Verwirklichung der Apparatur aus Email für die chemische Industrie gewährleisten (Projizierung, Grundmetall, Rezepte für säurebeständigen Email, u.s.w.).

Die erzeugte emaillierte Apparatur wird vorgeführt, eben so wie der Herstellungsvorgang und die Versuchsergebnisse auf industriellem Masstabe.

Es werden Schlussfolgerungen über die Herstellungsmöglichkeiten solcher Geräte in der R.V.R. gezogen.

620.197
666.293 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

D. Costescu: **Beiträge zur Systematisierung der hochmolekulären Produkte. 3. Notiz. Die Wärmebeständigkeit als Kriterium der Systematisierung.**

Der Artikel verfolgt die Systematisierungsmöglichkeit auf diesem Gebiet durch Festsetzung der Verbindungen zwischen Struktur und Eigenschaften, um auf Grund dieser Verbindungen die zukünftigen Entwicklungslinien voraussehen zu können.

Es wird die Systematisierung auf Grund der Verbindungsenergie vorgeschlagen und die Mindestgrenze von 50 kcal/Verbindung festgelegt, wodurch die Bildung stabiler Polymere ermöglicht wird.

541.9
679.5 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

C. Giurcanu: **Beiträge zum Studium der Herstellung von Ferromangan aus inländischen Erzen.**

Es wurden die optimalen Arbeitsbedingungen vom Standpunkt der Ausbeute und der Qualität des erzielten Produktes festgesetzt. Es wurde der Einfluss des Reduzentenüberschusses auf die Manganverluste in den Schlacken verfolgt, wie auch die Abhängigkeit des Kohlengehaltes gegenüber demjenigen der Kieselerde.

669.15 :669.74 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

I. Gavăt und P. Soviani: **Modifizierte Phenoplaste.**

Es werden die mit Maleinanhydrid modifizierten Albertole synthetisiert um Produkte mit besseren Eigenschaften zu erhalten: helle Farben, höherer Schmelzpunkt, grössere Löslichheit und Verbilligung der als Klebmittel verwendeten Phenoplasten.

679.562.33 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

I. Mintzer und Simona Birnbaum: **Die Bestimmung der molekulären Verteilungsfunktion im Polykaprolaktam durch selektive Aufteilung in Systemen unmischbarer Flüssigkeiten.**

Durch Wiedergabe einiger in der Literatur erschienen Daten bezüglich der Polymerfraktionierung durch sukzessive Verteilung in zwei Flüssigkeitsschichten, wurde die molekuläre Aufteilung des Polykaprolaktams in zwei ternären Systemen studiert; das erste mit Hilfe eines Gemisches *m*-Kresol-Benzin und das zweite — von der Literatur nicht erwähnt — mit Hilfe des Gemisches Phenol-Benzin.

679.577.2 ; 541.6 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

Felicia Stoenescu und R. Mihail: **Epoxy-Harze.**

Es wird die Herstellung des Zwischenproduktes Diphenylolpropan durch Kondensation von Phenol und Aceton in schwefelsaurer Lösung und in Gegenwart von Thyoglykolsäure, beschrieben.

Anschliessend beschreiben die Autoren die Ergebnisse der Kondensation von Diphenylolpropan mit Epichlorhydrin und Glizerindichlorhydrin.

Im letzten Teil des Artikels wird das Stadium der Forschungen auf diesem Gebiet im Forschungsinstitut für Chemie angegeben.

678.744 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie

D. Costescu und Marica Vlădeanu: **Plastische Massen aus Vinylcetat.**

Es wurden Druckmassen mit Polyvinylacetat und Calcitzusatz studiert und die Wirkung des Bindeverhältnisses und der Molekulargewichte, wie auch die Mengenverhältnisse der verschiedenen Harze im Bindemittel, festgestellt.

In dieser Arbeit wurde die Gewinnung des Hartmaterials für Patenphonplatten verfolgt.

678.744 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

A. Brenman: **Erhöhte Ausbeute in der Butadiensynthese aus Äthylalkohol mit Magnesiumoxydkatalysatoren.**

Da die Butadienerzeugung aus Äthylalkohol ein verhältnismässig teures Verfahren darstellt, ist selbst eine geringe Erhöhung der Ausbeute wichtig.

Es werden im Artikel die angewandten Methoden und die mit einem Katalysator erhaltenen Ergebnisse wiedergegeben, welche eine erhöhte Ausbeute ermöglichten und die bisher veröffentlichen Ausbeuten übertreffen. Desgleichen wird auch das verfolgte Regenerierungsverfahren des Katalysators beschrieben, die Dauer eines Reaktionszyklus und die Wiedergewinnung des Butadiens aus den Reaktionsgasen in einer Versuchsanlage von 8 kg C_4H_6 pro Tag.

678.771.24 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

A. Spiliadis, D. Bretcanu und Elena Bădic: **Beiträge zur Synthese der 1-Oxynapthtalin--3,6,8-trisulfonsäure und zur analytischen Methode zum Prüfen des Diazotierungsverfahrens der 1-Aminonaphtalin-3,6,8-trisulfonsäure.**

Es werden die Ergebnisse der Untersuchungen bezüglich der selektiven Dosierung einer Mischung von 1-Oxynaphtalin-3,6,8-trisulfon und 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-8-disulfon Säuren (chromotropische Säure) vorgeführt.

Die Methode wird zum Prüfen des Schmelzprozesses der 1-Oxynaphtalin-3,6,8,-trisulfonsäure für die Gewinnung der chromotropischen Säure angewandt.

678.744.34 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

A. Spiliadis, D. Bretcanu und Elena Bădic: **Beiträge zur Bestimmungsmethode der 1-Oxynaphtalin-3,6,8-trisulfonsuäre in Gegenwart der 1,8-Dioxynaphtalin-3,6,-disulfonsäure (chromotropischen Säure).**

Es wird das Ergebnis der Untersuchungen über die analytische Methode in der Kontrolle des Diazotierungsprozessess der 1-Aminonaphtalin-3,6,8-trisulfonsäure (T Säure) in 33 prozentigen H_2SO_4 vorgeführt. Mittels dieser Methode wurden die Kurven des Entfaltungsprozesses bei verschiedenen Temperaturbedingungen, Dauer und Gehalt an Mineralsalzen erhalten.

Durch Darstellung der erzielten Ergebnisse wurden entsprechende Änderungen in der Synthese der 1-Oxynaphtalin-3,6,8- trisulfonsäure vorgenommen.

668.744.34 : 545.2 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

Gh. Trandafirescu, A. Miss und Georgeta Spirescu: **Über die Esterherstellung ohne Katalysator bei hoher Temperatur.**

Der Artikel enthält eine Reihe von Arbeiten, worin aus oekonomischen Rücksichten unternommen wurde, in verschiedenen Asterreaktionen den Katalysator vollkommen auszuschalten. Zu diesem Zwecke wurde die Wirkung des Katalysators auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Temperatur ersetzt.

66.095.1
547.29
547.826 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

St. Anastasiu und Eugenia Jelescu: **Eine neue Methode für die Neutralisation der sauren, leicht hydrolisierbaren Sulfonate.**

Es wurde eine neue Neutralisierungsmethode der schwefeligen Estere der Fettsäuren oder Naphtensäuren der Monoglyzeriden mit Alkalicarbonaten in Form eines dicken Breies auf dem Kolergang festgesetzt. Die physikalisch-chemischen Betrachtungen die zur Vorausbestimmung dieser Methode geführt haben, wie auch die Ergebnisse der Untersuchungen und die Vorteile die aus der in der Produktion angewandten Methode hervorgehen, sind angeführt.

.665.382 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 4 (aprilie)

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII Nr. 4 APRILIE 1957

Cercetarea, factor de progres al industriei chimice

ICECHIM, Institut de cercetări chimice al M. I. Ch. împlineşte un deceniu de la crearea primului nucleu de cercetare organizată.

Pornind la drum cu cîţiva cercetători şi cu mijloace modeste, a ajuns azi un institut fruntaş, care aduce o contribuţie însemnată dezvoltării industriei chimice în ţara noastră.

Revista de Chimie, care a publicat şi în trecut în coloanele sale numeroase lucrări elaborate aici, dedică acest număr special primei sesiuni de comunicări publice a Institutului de Cercetări Chimice-ICECHIM, cuprinzînd o parte din ultimile sale realizări.

REDACŢIA

CERCETAREA IN SLUJBA PROPĂŞIRII INDUSTRIEI CHIMICE

Ing. MIHAIL FLORESCU
Ministrul Industriei Chimice

Marile descoperiri în ştiinţele chimice ale secolului nostru au deschis căi nebănuite în dezvoltarea industriei chimice. Cunoaşterea din ce în ce mai exactă a structurii materiei precum şi a legilor obiective care acţionează în domeniul particulelor elementare, au pus o bază ştiinţifică din cele mai trainice dezvoltării industriei chimice moderne.

In epoca noastră a fost extinsă folosirea catalizatorilor în procesele tehnologice de fabricaţie. Se folosesc tot mai des procesele de oxidare în chimia organică. Datorită obţinerii unor oţeluri speciale prin folosirea elementelor rare şi a tehnicii ridicate în construcţia de maşini, se lucrează azi în industrie cu presiuni înalte şi temperaturi ridicate. Dezvoltarea electronicei, telemecanicei şi kiberneticei, permit conducerea automată a celor mai complexe procese tehnologice de fabricaţie. Policondensarea şi polimerizarea au permis dezvoltarea largă a industriei de mase plastice şi fibre sintetice. Sistemele de fluidizare au accelerat viteza de reacţie şi cu aceasta s-au obţinut randamente ridicate. Căi nebănuite deschide introducerea în fabricaţie a radiaţiunilor nucleare.

Cercetarea tehnico-ştiinţifică este unanim considerată astăzi ca un factor indispensabil care condiţionează dezvoltarea industriei în general şi cu deosebire a industriei chimice. Literatura de specialitate arată că în ţările industriale între 25 pînă la 30 % din efectivul de ingineri din industria chimică şi între 3 şi 6 % din valoarea producţiei vîndute, sînt afectate muncii de cercetare.

Odată cu instaurarea regimului nostru de democraţie populară, s-au creat grupuri de cercetare care să asigure opera de reconstruire, modernizare şi dezvoltare a industriei chimice. Acum cînd se împlineşte un deceniu de la constituirea primului nucleu din care s-a dezvoltat mai tîrziu actualul institut de cercetări industriale ICECHIM, se poate arunca o privire retrospectivă asupra activităţii de cercetare la noi în ţară.

In trecut, în ţara noastră nu s-a cunoscut o activitate organizată de cercetare tehnico-ştiinţifică în scopul industrializării în afara unor lucrări sporadice la catedrele de învăţămînt superior, datorită unor eminenţi oameni de ştiinţă, ca acad. prof. Gh. Spacu, prof. Aurel Ionescu, precum şi acad. prof. C. D. Neniţescu, acad. prof. Raluca Ripan, prof. E. Bratu, decanul facultăţii de chimie din Institutul Politehnic din Bucureşti, etc.

Intreprinderile chimice altădată înfeudate trusturilor chimice internaţionale erau limitate la aplicarea proceselor tehnologice primite de la organizaţiile centrale din ţările de origină ale trusturilor. Nici o modificare nu era admisă şi încercări de ameliorare a condiţiilor tehnologice erau privite ca o indisciplină. Anumite fabricaţii şi

utilaje erau deservite de specialiști străini pentru a păstra exclusivitatea secretelor de fabricație. In anii puterii populare, reorganizarea industriei chimice pe baze organizatorice și tehnice noi, valorificarea unor noi zăcăminte de materii prime și crearea unor ramuri de producție chimică indigenă, valorificarea gazelor naturale și a gazelor din rafinării, au ridicat numeroase probleme tehnice, din care o mare parte au fost rezolvate de către institutul ICECHIM.

Numai în decursul primului plan cincinal institutul a primit ca sarcină prin planul de stat și departamental să studieze 623 probleme, din care a rezolvat 514 probleme (82%) restul fiind în curs de rezolvare. Din aceste probleme un număr de 82 procese tehnologice sînt aplicate în instalații industriale, realizîndu-se deci o medie de 16 probleme aplicate industrial în fiecare an. Sînt în curs de experimentare industrială peste 160 de procese tehnologice, din care mare parte dau de acum și o producție valorificabilă. Peste 70 procese tehnologice elaborate vor fi experimentate industrial în anii care urmează. Un mare număr de procese tehnologice privesc îmbunătățirile fabricației industriale curente, care au permis modernizarea tehnologiei, creșterea productivității muncii și scăderea prețului de cost la multe produse.

Astfel în industria anorganică s-au ameliorat procesele tehnologice la fabricarea aluminei, a superfosfatului, a bicromatului, a hexametafosfatului, a clorurii de var, în colaborare cu tehnicienii fabricilor respective. De asemenea, s-a ridicat productivitatea utilajelor de bază la acid sulfuric și sodă amoniacală și s-au pus la punct noi procedee de valorificare a minereurilor indigene de mangan, sulf, gips, serpentină, glauconite, dolomite și nisipuri aluvionare titanifere. S-au introdus utilaje de tip nou ca pila verticală pentru dezamalgamare, pompe elevatoare cu abur, granulator pentru negru de fum, arzător scufundat și uscătoare și cuptoare de prăjire în strat fluidizat.

In industria organică s-au ameliorat procesele tehnologice la fabricația nitrobenzenului, benzidinei, anilinei, hexacloranului, cleiului, ș.a. și s-a pus la punct valorificarea olefinelor din gazele de cracare pentru obținerea polietilenei și a altor olefine, a oxidului de etilenă, a etanolaminelor, glicerină sintetică, stiren, ș.a. De asemenea, s-au pus la punct obținerea alcoolului amilic din pentan, alcoolilor superiori din produsele de la oxidarea parafinei și producția de acetat de vinil, alcool polivinilic și acetali. S-au elaborat procesele tehnologice pentru rășinile epoxi, extracția ciclohexanului din benzine, obținerea acetilenei din gaz metan prin metoda termofor, oxidarea directă a motorinei pentru obținerea alcoolilor grași pentru detergenți.

Lucrări valoroase s-au executat în domeniul fibrelor sintetice, ca elaborarea procesului tehnologic a fibrelor poliamidice, poliacrilice și poliesterice, care folosesc materiile prime din țară și au multe note de originalitate.

In domeniul coloranților sînt rezultate care se disting mult prin caracterul original al soluțiilor date.

Obținerea acestor rezultate a fost posibilă prin crearea unei baze materiale corespunzătoare de cercetare și prin formarea cadrelor de cercetători. Institutul are azi 350 cercetători diplomați de înaltă calificare.

Unele dintre aceste rezultate au fost prețuite de conducerea partidului și guvernului prin acordarea Premiului de Stat pentru 8 lucrări elaborate la ICECHIM care numără în cadrele sale 18 cercetători purtînd înaltul titlu de „Laureați ai Premiului de Stat".

Astfel au fost premiate lucrări ca sulfatiazolul (acad. prof. C. D. Nenițescu), sinteza nitrofuranului (C. D. Nenițescu, ing. C. Bucur și dr. Matei Balș); fabricarea acizilor grași sintetici din parafină (conf. Iosif Drimuș, dr. M. Klang, ing I. Manase; electrocracarea metanului la acetilenă (ing. N. Petrescu și ing. I. Marinescu); realizarea rășinilor policlorvinilice (ing. Raul Mihail și prof. dr. V. Vîntu); separarea toluenului din benzină prin distilare azeotropică (prof. E. Bratu, ing. Al. Huch, ing. F. Gothard); fabricarea acidului sulfuric și a cimentului din gips (colectiv acad. Gh. Spacu, ing. F. Ropceanu, ing. Gh. Gross și ing. A. Kalman); fabricarea de produse spumante (dr. Ion Gavăt și S. Noehovici).

Cîteva din lucrările elaborate la ICECHIM ca obținerea butadienei în pat fluidizat, uscarea unor produse organice în pat fluidizat, electrocracarea metanului la acetilenă, obținerea clorurii de vinil din gaze diluate, etc, se situează prin originalitatea soluțiilor între problemele deschizătoare de noi drumuri în tehnica mondială.

De asemenea, se pot semnala o serie de lucrări pentru valorificarea chimică a unor zăcăminte naturale descoperite în ultimul timp, ca serpentinele pentru obținerea oxidului de magneziu și de nichel și a termofosfaților magnezieni, innobilarea caolinelor și a diatomitelor, valorificarea dolomitelor la clorură și oxid de magneziu, obținerea metalelor rare și a compușilor lor din nisipurile aluvionare indigene, obținerea de elemente utile din deșeurile de fabricație a acidului sulfuric etc.

In toată această perioadă a existat o strînsă legătură între secția de chimie a Academiei R.P.R. și ICECHIM. Această rodnică colaborare a dat rezultate importante. Academia ne-a pus la dispoziție procesele tehnologice ale fabricației polietilenei de joasă presiune pe baza unor catalizatori noi, realizați de un colectiv sub conducerea academicianului C. D. Nenițescu. De asemenea, în curînd va intra în experimentare industrială procesul tehnologic de fabricare a fibrelor

poliesterice, elaborat tot de secția de chimie a Academiei în colaborare cu un colectiv din ICECHIM. Este necesar să se strîngă și mai mult colaborarea între Academie și ICECHIM.

In activitatea de cercetare din această perioadă au existat lipsuri, care trebuie cît mai curînd eliminate.

Institutele de cercetare au fost încărcate cu un număr prea mare de probleme, care depășea uneori capacitatea lor reală de lucru. Erau ani cînd un cercetător studia trei-patru probleme.

Problemele de cercetare înscrise în plan se împart în trei categorii : a) asistență tehnică dată întreprinderilor în vederea ameliorării producției (scăderea consumurilor specifice, ameliorarea calității), sau intrarea în producție a unor produse noi; b) elaborări de procese tehnologice noi pentru țara noastră; c) cercetări cu caracter tehnico-industrial pentru găsirea unor metode și produse noi, necunoscute în tehnica mondială.

La începutul primului cincinal, institutele aveau în planurile lor prea puține probleme de asistență tehnică și foarte multe probleme de reproducere a unor procese tehnologice cunoscute în alte țări.

La sfîrșitul primului cincinal, au crescut în mod simțitor ca volum și importanță problemele de asistență tehnică, ceea ce înseamnă că institutele au fost îndreptate pe calea apropierii de problemele de producție a întreprinderilor. Rezultate din cele mai bune au dat brigăzile complexe alcătuite din cercetătorii de la institute și inginerii din producție (brigada pentru îmbunătățirea fabricației acidului sulfuric la Combinatul chimic nr. 2 și uzinele Gh. Gheorghiu-Dej, brigăzile de la fabricile de coloranți, etc).

Marele număr de probleme de cercetări de reproducere care au figurat în planurile institutelor noastre în primul cincinal, se explică prin faptul că procesele tehnologice respective nu au putut fi achiziționate. Deși pe linia ajutorului reciproc între țările socialiste am primit un număr important de procese tehnologice, totuși nu s-au putut acoperi nevoile dezvoltării rapide a industriei chimice decît prin mobilizarea forțelor proprii chiar în unele domenii cercetate în țările prietene.

In momentul de față există relații strînse de colaborare între institutele de cercetări din țara noastră și celelalte țări socialiste, în deosebi cu Uniunea Sovietică. Schimbul larg de experiență realizat în ultimii ani, conferințele pentru coordonarea activității de cercetare între țările socialiste, în unele domenii ale industriei chimice, au ridicat eficacitatea cercetării și au eliminat paralelismele în cercetare între țările noastre. Schimbul de informații și documentații se face mai intens. S-au realizat legături directe între institutele noastre de cercetări și acelea din țările socialiste. Acest început de colaborare pe linia cercetărilor în industria chimică trebuie întărit și lărgit. Trebuie remarcat că pentru prima oară în istoria cercetării tehnico-științifice se realizează asemenea legături de colaborare. Aceasta se datorește faptului că între țările socialiste s-au stabilit relații frățești de ajutor reciproc, în scopul obținerii unui avînt general în ridicarea economiei fiecărei țări, pe baza industrializării avansate, pentru ridicarea continuă a condițiilor de viață a popoarelor noastre.

In activitatea institutului, cercetările cu caracter original au fost slab reprezentate în planurile sale anuale. Numărul cererilor de brevete pentru invenții este mic în raport cu forțele de cercetare existente.

La începutul celui de-al doilea cincinal, s-a trasat institutelor noastre sarcina de a înscrie în planurile lor în proporții egale, probleme de asistență tehnică, probleme de reproducere și adaptare a unor procese tehnologice cunoscute în alte țări care au la noi altă bază de materii prime și probleme de cercetări cu caracter original.

In viitor, va trebui să ne străduim ca institutele noastre să utilizeze 70 % din fondul lor de timp pentru cercetări cu caracter original și să reducem la minimum cercetările de reproducere, străduindu-ne să aducem cît mai multe procese tehnologice puse la punct în alte țări, ceea ce nu am putut face în măsură suficientă în primul cincinal.

O altă lipsă a muncii de cercetare în primul cincinal se datorește faptului că institutele n-au fost profilate din timp. Mulți ani (1951—1954) a existat un singur institut, ICECHIM, care n-a fost în măsură să cuprindă problemele atît de complexe ale industriei chimice, ceea ce a împiedicat specializarea în cercetare. Un institut de cercetare are nevoie de o perioadă de formare care poate dura 2—3 ani. In această perioadă, institutul angajează și formează cadre de cercetători, își înzestrează biblioteca, se dotează cu local, mobilier și aparatură. Înființarea institutelor „Petrochim" la Ploești și „Chimigaz" la Mediaș, a stimulat cercetarea în domeniul chimizării gazelor naturale și de rafinării, a apropiat cercetarea de baza de materii prime și de fabricația industrială.

Au existat lipsuri în continuitatea de cercetare a specialiștilor. Nivelul tehnic mondial în domeniul chimiei este atît de ridicat, încît un cercetător are nevoie de ani îndelungați pentru a pătrunde amănuntele specialității pe care și-a ales-o și abia după aceea se poate avînta spre realizări originale. Din această cauză va trebui să ne străduim a asigura continuitatea cercetătorilor în aceiași specialitate în vederea ridicării măestriei lor profesionale.

Lipsuri importante au mai existat în modul de recrutare a cadrelor de cercetători.

Pentru a putea face cercetări cu caracter original, institutele trebuie să aibe cadre de cea mai înaltă calificare, o dotare bună cu aparate de laborator și o oarecare tradiție de lucru.

Din practica institutelor de cercetare, atît celor din țara noastră cît și a celor din străinătate, rezultă că cei mai buni cercetători industriali sînt acei proveniți din producție. Aceștia sînt legați puternic de problemele fabricației, dau soluții practice, realizabile, fără a se pierde în cercetări cu caracter general.

O problemă importantă este aceea a formării în institutele de cercetări a cadrelor necesare industriei. Urmărirea unei probleme de cercetare este un mijloc bun pentru formarea cadrelor de specialiști necesari uzinei. Oamenii devin aici stăpîni peste toate amănuntele procesului tehnologic. Aceasta este valabil în deosebi pentru fabricații încă necunoscute în țara noastră.

In cursul primului cincinal, nu s-a realizat o trecere rapidă de la rezultatele obținute în laborator la aplicarea în industrie. Aceasta se datorește următoarelor cauze: a) *o bună parte din rezultatele de cercetare s-a obținut abia la sfîrșitul cincinalului, cînd cercetătorii tineri care formează majoritatea cadrelor institutelor, au căpătat practica cercetării*; b) *în cadrul institutelor noastre s-a exagerat mergînd riguros pe toate fazele intermediare stabilite de metodologia de cercetare. De multe ori s-ar fi putut trece de la rezultatele obținute în laborator direct la aplicația industrială, fără a pierde un timp prețios cu pilotarea procedeului*; *este necesar ca laboratoarele institutului să atace lucrările cît mai mult în instalații metalice*; c) *în multe cazuri au lipsit mijloacele materiale pentru realizarea industrială a procedeelor puse la punct*; d) *adeseori a lipsit o legătură activă între direcțiile generale productive și institutele de cercetare.*

Cercetătorii nu s-au ocupat în măsură suficientă de partea economică a cercetărilor. In momentul de față s-au organizat sectoare de studii tehnico-economice în toate institutele. Aceasta va asigura o bază mai sigură a aplicării industriale a cercetărilor efectuate.

Pentru ridicarea la un nivel mai înalt a cercetării chimice industriale se vor lua o serie de măsuri pentru eliminarea lipsurilor constatate în perioada de creștere a cercetării în țara noastră. Există acum o bază tehnico-materială puternică și o experiență proprie care va permite aceasta.

Se va acorda o mare atenție planificării în cercetare, insistîndu-se asupra problemelor cu caracter de originalitate. Planificarea problemelor se va face pe baza nevoilor de industrializare curentă și a planului cincinal. Odată cu definitivarea planului de dezvoltare a industriei chimice pe o perioadă de 10—15 ani, se va elabora și planul de cercetări pe aceiași perioadă.

Specializarea în cercetare este hotărîtoare pentru dezvoltarea industriei chimice. Nu există chimist universal. Institutele de cercetări și proiectări trebuie profilate după specificul fiecărei ramuri de tehnologie chimică, așa cum este situația, fără excepție, în toate țările cu industrie chimică.

Pentru apropierea cercetării de producție, institutele de cercetări pe specialități vor fi legate de uzine și laboratoarele de uzină printr-o tematică de colaborare cu sarcini legate de îmbunătățirea producției și introducerea tehnologiei noi, de mare productivitate în secțiile de fabricație existente.

In vederea trecerii mai repede de la cercetarea de laborator la realizarea industrială, pentru fiecare problemă din planul de cercetare se va numi un beneficiar, direcția productivă de specialitate, care va urmări realizările institutului în perioada cercetării, urmînd ca institutul să urmărească realizările direcției în perioada de industrializare.

Cercetătorii vor fi îndrumați spre cunoașterea problemelor economice în vederea orientării lor spre cercetarea cu aplicații industriale.

O atenție deosebită se va da recrutării, educării și pregătirii tehnice a cadrelor de cercetare.

Toate posturile în cercetare urmează a fi ocupate numai prin concurs, asigurîndu-se astfel cadre de calitate, experimentate și cu aptitudini de cercetare.

Se va întări munca colectivelor de cercetători pe linia colaborării dintre colective și sectoare, între institute și uzine. Se va urmări buna funcționare a serviciilor tehnice și consiliilor științifice ale institutelor.

Directivele Congresului al doilea al Partidului Muncitoresc Romîn cu privire la cel de-al doilea plan cincinal de dezvoltare a economiei naționale, trasează industriei chimice sarcini deosebit de importante.

In raportul de activitate al C.C. al P.M.R. la Congresul al II-lea al partidului, tovarășul Gh. Gheorghiu-Dej a arătat că: *„țara noastră are toate condițiile necesare pentru dezvoltarea unei puternice industrii chimice.*

In primul rînd, Romînia are însemnate bogății naturale de țiței, gaz metan, cărbune, stuf, lemn, sare, minereuri neferoase și nemetalifere, care constituie o bază bogată și variată pentru dezvoltarea industriei chimice.

In al doilea rînd, avem cadre competente și entuziaste de ingineri și specialiști în chimie, care-și ridică neîncetat nivelul cunoștințelor tehnice-științifice. S-a creiat posibilitatea de a acoperi nevoile de forțe de muncă ale industriei chimice prin pregătirea lor în întreprinderile și institutele chimice existente, precum și în ramurile înrudite.

In al treilea rînd, este asigurată energia electrică necesară prelucrării acestor valoroase bogății naturale și îndeosebi energia electrică ieftină produsă de hidrocentrale.

In al patrulea rînd, industria construcțiilor de mașini existentă în țara noastră poate realiza o mare parte din sarcina de construire a instalațiilor și agregatelor necesare industriei chimice.

O condiție de cea mai mare însemnătate este ajutorul prietenesc al țărilor lagărului socialist, și în primul rînd al Uniunii Sovietice, care are

o puternică industrie chimică înzestrată cu tehnica cea mai nouă și este mare producătoare de utilaj chimic.

Toate aceste condiții asigură posibilitatea dezvoltării în ritm accelerat a industriei chimice în R.P.R."

In perioada celui de-al doilea plan cincinal, producția globală a industriei chimice va crește de 2,5—3 ori, iar sortimentele se vor înmulți în mod apreciabil. Multe produse de bază ale sectorului anorganic și organic vor crește de două pînă la cinci ori față de producția anului 1955. O atenție deosebită se va da creșterii fabricației de îngrășăminte chimice și produse pentru combaterea dăunătorilor din agricultură, destinate să ridice substanțial producția agricolă la hectar.

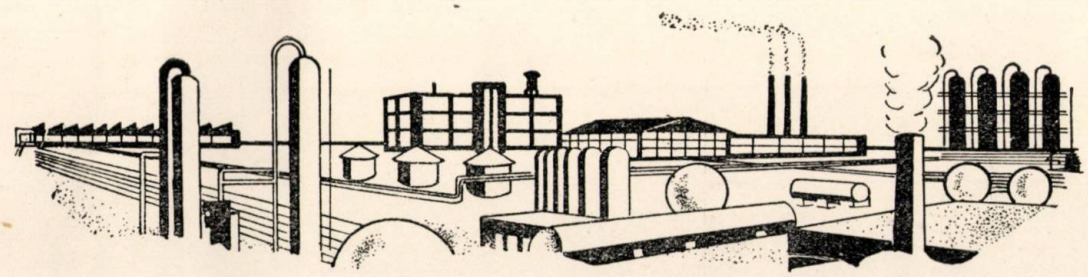
Industria chimică din țara noastră fabrică actualmente un număr de 2800 articole. In industria chimică mondială se cunosc circa 10 000 substanțe chimice individuale, la care se adaugă un număr cel puțin dublu de articole fabricate în industria chimică prelucrătoare. La sfîrșitul cincinalului al doilea, numărul sortimentelor fabricate de sectorul chimic va fi de circa 5500 produse chimice.

Industria chimică din R.P.R. nu va putea să facă față sarcinilor sale decît atunci dacă va avea institute de cercetare bine organizate și bine dotate, specializate după tehnologii.

In cel de-al doilea cincinal, institutele noastre de cercetare și proiectare vor trebui să facă față următoarelor sarcini: a) *realizarea sarcinilor stabilite prin Directivele Congresului al doilea al Partidului și îndeosebi a îngrășămintelor minerale și insecto-fungicide, în sectorul fibrelor sintetice și a maselor plastice, cauciucului sintetic și anvelope, medicamentelor și coloranților, metale neferoase și metale rare, hîrtie și celuloză. Tehnologia ce se va studia și aplica va fi la nivelul cel mai înalt atins în tehnica mondială*; b) *valorificarea bogățiilor subsolului țării noastre pe măsură ce date noi ne vor fi puse la dispoziție de Comitetul geologic*; c) *ameliorarea calității produselor existente, reducerea consumurilor specifice, reducerea cheltuielilor de fabricație*; d) *punerea la punct a materialelor și produselor de înlocuire a metalelor neferoase, a pielei, lînei și altor produse*; e) *valorificarea subproduselor și deșeurilor*; f) *crearea de tehnologii și produse noi.*

Construcția socialistă în țara noastră deschide mari perspective cercetării tehnico-științifice care trebuie să contribuie la realizarea unei puternice industrii și la înflorirea agriculturii.

Pe acest drum de realizări, cu ocazia primei sesiuni publice de comunicări a institutului de cercetări chimice, urez cercetătorilor „ICECHIM" spor la muncă.



VALORIFICAREA COMPLEXĂ A NISIPURILOR ALUVIONARE DIN R.P.R.

COMUNICAREA I-a

BAZA DE MATERII PRIME

Ing. C. SUPERCEANU şi O. MAIERU

CERCETĂRILE executate în vederea identificării de noi surse de metale rare — la începutul celui de al II-lea plan cincinal al R.P.R.—au dus la descoperirea unor importante depozite aluvionare nisipoase cu ilmenit-zircon-rutil-granaţi în zonele subcarpatice şi intracarpatice ale Carpaţilor Meridionali şi de ilmenit-titanit-zircon-titanomagnetit-vanadifer în Carpaţii Orientali.

Într-o scurtă notă anterioară [3] s-au semnalat pe scurt aluviunile titano-zirconifere, identificate în 1955 în zona subcarpatică din Muntenia.

Aceste depozite aluvionare pot deveni sursă de materii prime importantă pentru industria chimico-metalurgică a produselor de titan (alb de titan, fonte şi oţeluri titanifere, carburi extradure etc) şi de zirconiu (Zr metalic ca absorbant de neutroni, ZrO_2 ca produs înalt refractar, oţeluri şi aliaje uşoare cu Zr, carburi etc).

Ca produse secundare din concentratele de aluviuni se poate obţine aur şi o serie de substanţe pe bază de terre rare, vanadiu, etc, şi minerale nemetalice utile, ca apatitul (ca sursă de fosfaţi şi superfosfaţi), granaţi (abraziv), distensilimanit (produse refractare), staurolit, cuarţ-feldspaţi etc.

Produsele finale provenite din valorificarea aluviunilor reprezentate prin nisip şi pietriş granulat (diametrul $\geqslant 3$ mm) aproximativ 30% din masa aluvionară, reprezintă şi ele o materie primă utilă şi mult solicitată în industria materialelor de construcţie.

Prospectarea şi valorificarea complexă a aluviunilor titano-zirconifere din R.P.R., este pe cale de a deveni una din problemele economice miniere şi chimice importante ale celui de al II-lea plan cincinal.

În faza actuală a cercetărilor s-au studiat zăcămintele aluvionare de titan şi zirconiu, reprezentate prin depozitele actuale şi terţiare de nisipuri, psamitice, cu 1—3 kg minerale utile/m³ din Carpaţii Meridionali şi aluviuni cu conţinut de ilmenit-titanit-zircon din zona izvoarelor Mureşului din Carpaţii Orientali. În prezenta comunicare se studiază numai zăcămintele aluvionare din sudul Făgăraşului.

Din unitatea tectonică a Carpaţilor Meridionali fac parte toate masivele muntoase cuprinse între Valea Dîmboviţei şi Dunăre,

Cea mai mare parte a acestor unităţi este constituită din şisturi cristaline, străbătute de roci eruptive paleozoice în special granite şi subordonat roci bazico-ultrabazice.

Ilmenitul, zirconul, rutilul, magnetitul etc, sînt minerale accesorii subordonate, ale micaşisturilor, gneiselor şi granitelor constitutive ale acestor masive, fiind distribuite şi dispersate relativ omogen (0,4—0,6% Ti, 0,001—0,01% Zr) în masa acestor roci.

Cuarţul, feldspaţii, micele, hornblenda, distenul etc — care intervin în proporţii variabile — sînt componenţii constitutivi ai complexelor cristaline de tip gneisic — granitic şi ai seriei de micaşisturi.

Concentrarea parţială a mineralelor utile de titan şi zirconiu, nu s-a putut face decît în aluviunile fluviatile provenite prin dezagregarea, transportul şi sortarea granulometrică naturală a acestor roci. Luînd în consideraţie zone întinse, concentraţia de ilmenit variază între limite largi, de la 1—2 kg/m³, iar la calculul acestor cantităţi s-a ţinut seama că 1/3 din aluviuni este material grosier. Concentraţia de zircon, variază între 0,05—0,2 kg/m³.

Aluviunile reprezentate prin terasele şi depozitele actuale ale rîurilor ce provin din complexul de micaşisturi muscovito-biotitice cu turmalină, staurolit şi disten şi de la banda de orto-paragneise granitice (aplitice, oculare şi de injecţie) de tip Cozia-Cumpăna.

Datorită situaţiei geomorfologice favorabile (cădere lină pe 60 km) şi a lipsei fenomenului de contaminare (aluvionară) de la alte roci mineralele utile s-au concentrat parţial în terasele şi aluviunile actuale ale cursurilor de apă menţionate.

Cu totul altele sînt caracteristicile geomorfologice ale văilor transversale de pe versantele nordice unde pantele sînt abrupte, iar efectele glaciaţiunii (circuri, văi cu profil transversal în formă de U, profil longitudinal în trepte, depozite de morene, etc) sînt evidente. Aceste premize geomorfologice au influenţat puternic fluxul hidrologic şi condiţiile de sedimentare (în special granulaţia şi ordinea de depunere a mineralelor grele) a aluviunilor.

Şi din punct de vedere petrografic versantul nordic este diferit, în sensul că predomină şisturi cristaline epizonale (clorito-sericito-şisturi, filite), asociate cu micaşisturi granatice, amfibolite, calcare şi dolomite cristaline.

Minerale utile (prezente în cantităţi variabile de ordinul kg/m³) din masa aluviunilor sînt aceleaşi pentru toate cursurile de apă de pe ambele versante ale masivului.

Mineralelele utile sînt reprezentate prin ilmenit, zircon, rutil, titanit, magnetit, oligist, aur, cromit, apatit, disten, silimanit şi granaţi (în special almandin).

Dintre acestea mineralele de titan ($FeTiO_3 — TiO_2 — TiCaSiO_5$) prezintă o concentraţie medie de 1—3 kg/m³.

Mineralele constituente, ce alcătuiesc masa principală (95%) a depozitelor sînt reprezentate prin cuarţ, feldspaţi, hornblendă, biotit, muscovit, staurolit, topaz, cordierit, epidot, clorit, turmalină, piroxeni, etc. Aproximativ 1/3 din masa aluviunilor este material grosier format din aceleaşi componente.

Urmează o descriere sumară a tuturor mineralelor utile ale acestor aluviuni :

Ilmenitul ($FeTiO_3$) este mineralul metalic predominant din toate aluviunile Carpaţilor Meridionali, formează granule izometrice, alungite şi cristale tabulare rotunjite, dintre care 80% se încadrează în clasa 0,3—0,5 mm. Rar se găsesc şi cristale mai mari de 2—5 mm. În multe cazuri s-au mai putut observa forme romboedrice (1011) şi feţele (0001) (1120) (1014) (0112) precum şi macle. Datorită dimensiunilor lor granulele de ilmenit sînt în general libere, iar în puţinele cazuri cînd apar asociate, lasă să se întrevadă componenţii gneiselor şi micaşisturilor din care au provenit (fiind concrescut cu cuarţ, feldspaţi, hornblendă, mice, disten, staurolit, etc).

Analiza chimică a granulelor de ilmenit pur a dat 50—52,5% TiO_2; 40—43% FeO; 1—2% MgO; 0,8—1,2% MnO; 0,1—0,6% Al_2O_3; 2—6,4% Fe_2O_3; 0,002—0,01% V_2O_5 şi urme de SiO_2 şi CaO.

Spectrografic prezenţa acestor elemente a fost confirmată şi anume Mn prin liniile 2794,82—2798,27—2801,06, Mg prin liniile 2852,13—2795,53 Å şi s-au indentificat urme de zinc 2138,56—2025,51 Å şi cr m 4254,34 Å.

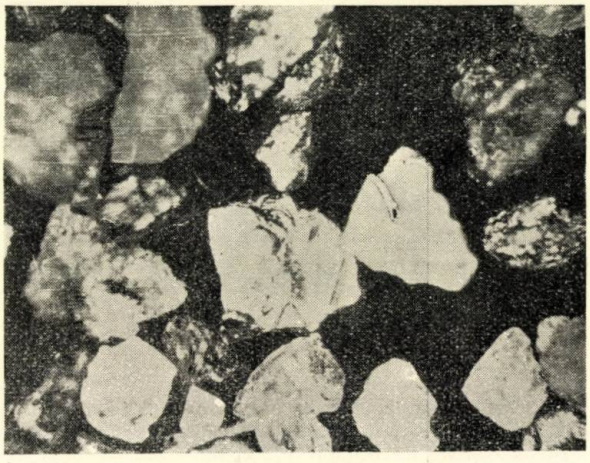


Fig. 1. Concentrat de sluice cu 8% TiO_2. Granule de ilmenit (cenușiu), granule de cuarț (alb) și fracțiuni de almandin (alb). În centru, un cristal tabular de ilmenit cu luciu metalic. (Mărire 120 X).

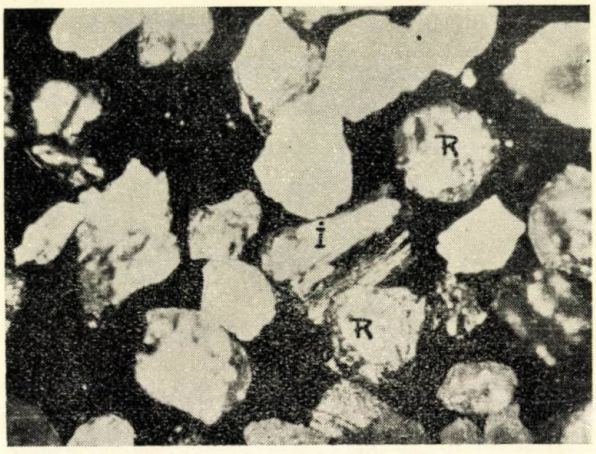


Fig. 2. Concentrat de ilmenit-rutil cu 20% TiO_2. În centru un cristal tabular de ilmenit, (*i*), alături de granule de rutil (*R*) alb = cuarț. (Mărire 100 X)

Fig. 3. Concentrat titanifer cu 38% TiO_2. Cristale tabulare de ilmenit (cenușiu), unele cu fracturi concoidale și luciu metalic puternic, printre care și câteva granule de cuarț. (*c* alb). (Mărirea 100 X)

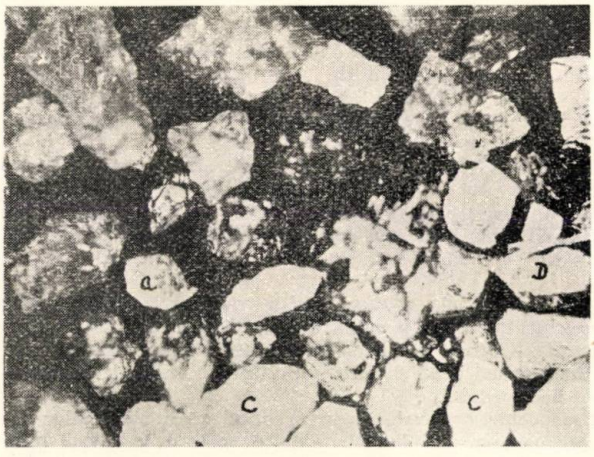


Fig. 4. Concentrat ilmenitic de trog. Granule de ilmenit (cenușiu), granule de cuarț (*c*. alb), cistale de disten (*D*) și fracțiunile almandin (*a*). (Mărire 100 X).

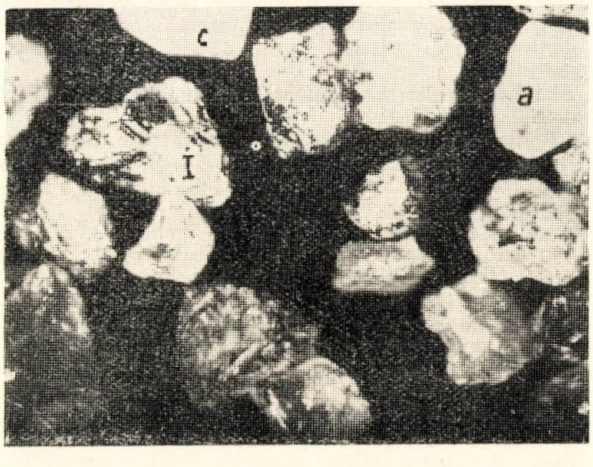


Fig. 5. Cristale tabulare de ilmenit (*i*), granule de cuarț (*c*) și almandin (*a*). (Mărire 100 X).

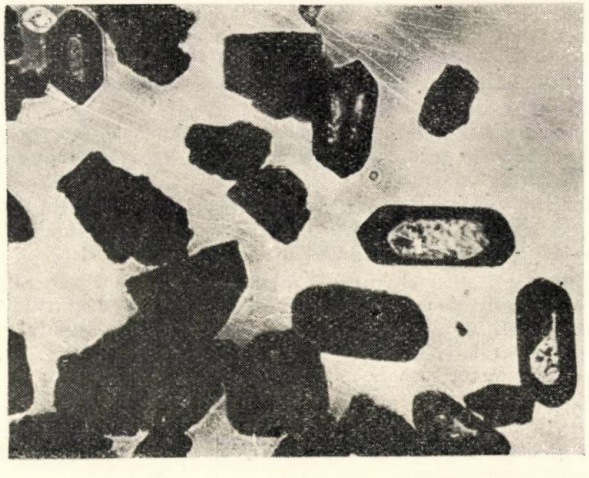


Fig. 6. Cristale idiomorfe de zircon, într-un concentrat de zircon-ilmenit (Mărire 400 X).

Fig. 7. Concentrat de zircon-disten. În stînga: un cristal idiomorf de zircon; în dreapta: granule de cuarț (*c*) și cristale tabulare de disten (*D*). (Mărire 350 X).

Fig. 8. Concentrat de ilmenit-zircon cristale idiomorfe albe = zircon. Granule negre = ilmenit (+*N*, mărire 280 X).

Fig. 9. Cristale prismatice alungite și ușor deformate de zircon, într-un concentrat cu 12% ZrO_2, (negru = ilmenit) (Mărire 420 X).

Fig. 10. Cristal de zircon, cu fețele (110) bine individualizate *C* = granule de cuarț (Mărire 600 X).

Fig. 11. Concentrat de zircon-ilmenit cu 20% ZrO_2. Cristale prismatice de zircon (alb) și granule de ilmenit (negru). (Mărire 200 X).

Fig. 12. Cristal prismatic (100) (110) și bipiramidat (111) de zircon într-un concentrat zirconifer. (alb = cuarț) (Mărire 450 X).

Fig. 13. Grup de cristale prismatice idiomorfe (uşor rotunjite) de zircon într-un concentrat cu 20% ZrO_2. (negru = ilmenit) (Mărire 410 X).

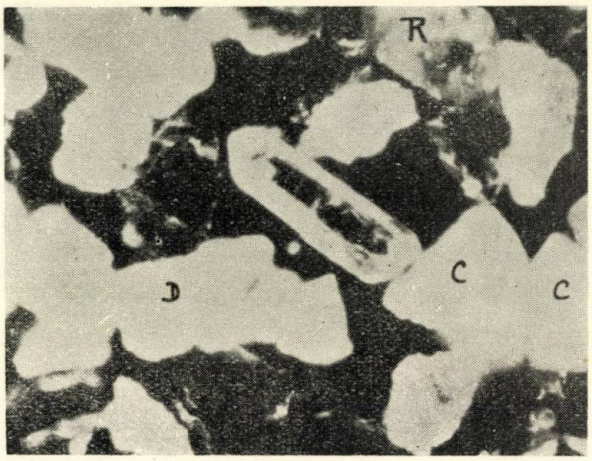


Fig. 14. Concentrat de sluice. Cristal de zircon într-o masă de granule de cuarţ (*c*), disten (*D*), rutil (*R*) şi ilmenit (negru) (Mărire 400 X).

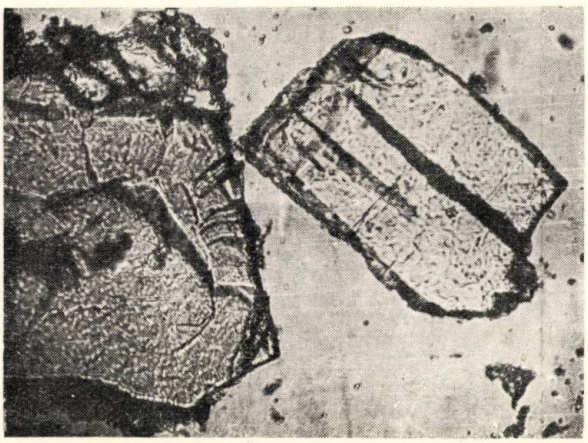


Fig. 15. Cristale de disten într-un concentrat ilmenitic. (Mărire 80 X).

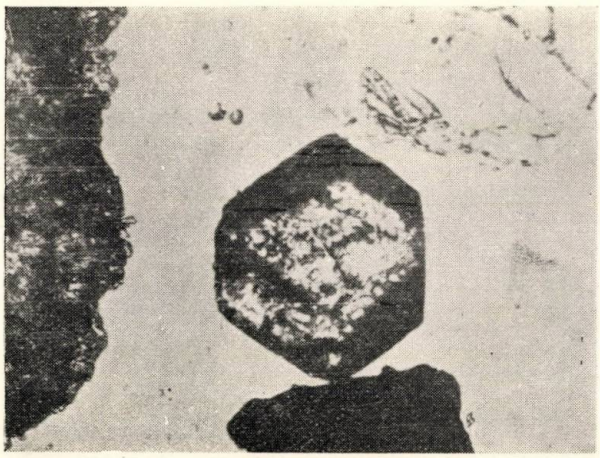


Fig. 16. Cristal dodecaedric romboidal (110) de almandin. (negru = ilmenit). (Mărire 50 X).

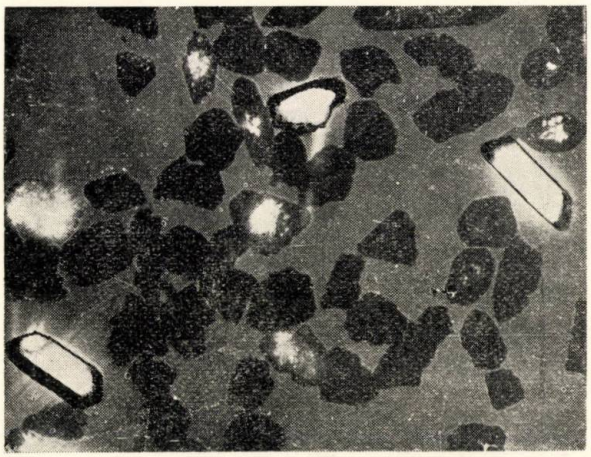


Fig. 17. Concentrat de ilmenit-zircon cu 28% TiO_2 şi 6% ZrO_2. (Cristale idiomorfe prismatice albe — zircon) (Granule negre-ilmenit) (Mărire 300 X).

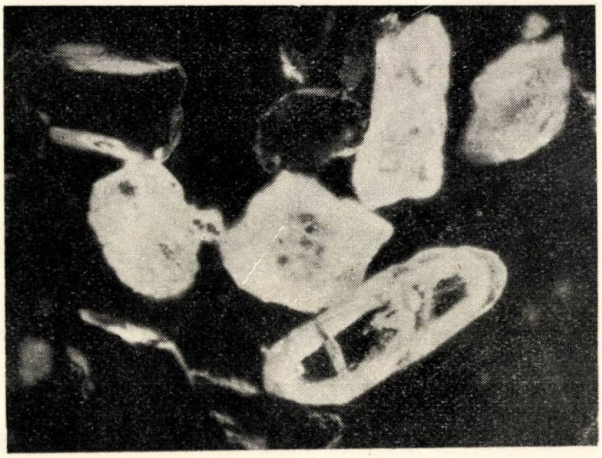


Fig. 18. Cristal rulat de zircon, (negru = ilmenit) (Mărire 300 X)

Prezența manganului se datorește substituției izomorfe a $FeTiO_3$ prin $MnTiO_3$ (Pirofanit), iar a magneziului prin substituția $FeTiO_3$ prin $MgTiO_3$ (Geikielit). În consecință ilmenitele trebuie considerate ca un sistem complex format din grupul: $FeTiO_3 - MnTiO_3 - MgTiO_3 - FeTiO_3$.

Greutatea specifică medie a ilmenitelor din aluviunile studiate este de 4,7.

Concentratele de serie, obținute prin procedee hidrogravitice simple sau hidrociclonare conțin în medie în jur de 10 % TiO_2, dar prin separare în medii dense și electromagnetic s-au obținut concentrate cu 27 % Ti, în raport cu conținutul de 31,6 % Ti (echivalent cu 52,7 % TiO_2) al ilmenitului pur.

Zirconul ($ZrSiO_4$) analog cu ilmenitul este unul din principalele minerale utile ale aluviunilor. În aluviunile brute este prezent în cantități de ordinul zecilor de g/t, în concentratele hidrogravitice se ridică la 100—300 g/t, iar prin concentrare în medii dense — în laborator — s-au obținut produse pînă la 25 % ZrO_2.

Apare liber sub formă de cristale prismatice alungite idiomorfe și hipidiomorfe, avînd dimensiuni de 0,05—0,2 mm și sub formă de incluziuni în cuarț, granați, disten și biotit. Frecvent cristalele sînt fracturate și rotunjite, fără să se mai poată observa bine formele cristalografice.

Habitus-ul cristalelor este prismatic bipiramidal, forme predominante, fiind prismele (100) (110) alungite și bipiramida patratică (111). Mai rar apare fața (101). (Fig. 6, 8, 10, 12, 14). Habitus-ul columnar scurt și granular, care este frecvent în granite și alte roci eruptive, este puțin frecvent.

Este perfect incolor, alb (din cauza rulajului) sau ușor rozaceu. Incluziunile în biotit prezintă aureole policroice, în cele din almandin și disten, lipsește acest fenomen.

Greutatea specifică medie a zirconului din aluviuni este 4,4.

Prin analiza spectrografică a cîtorva cristale separate de zircon s-au identificat toate elementele ce însoțesc (izomorf) zirconiul și anume Hf (prin tripletul specific 2861—2861,7—2866,5Å), la (3245,1—3337,5 Å), Y(3246,3 Å), precum și cantități minimale de alte elemente.

După cum s-a mai amintit, conținutul de zircon, este relativ redus în aluviunile brute (zeci de g/t), ajungînd în concentratele ilmenitice, preparate prin separare în medii dense la 20—24 kg zircon/m³, iar concentratele speciale (de laborator) au ajuns la peste 20 % $ZrSiO_4$.

Datorită utilizării actuale atît de importante a zirconiului, aluviunile descrise reprezintă o sursă de materie primă deosebit de valoroasă, pentru extragerea industrială a acestui element.

Rutilul (TiO_2) în general este mult subordonat ilmenitului însă pe cursurile superioare ale apelor apare ceva mai frecvent.

Apare sub formă de granule mici roșii-brune și cristale prismatice (100) (110) (230) (101) de 0,06—0,2 mm. Excepțional se găsesc macle clasice în genunchi (011) și granule mari de 1—2 cm.

In cristalele prismatice mari de 2 cm. S-a identificat spectrografic staniu și niobiu. Uneori apare asociat cu cuarțul, feldspații, biotitul, distenul și staurolitul. Cristale aciculare (sagenit) în cuarț, biotit sau disten se întîlnesc rar. Greutatea specifică medie a rutilelor cercetate este de 4,2.

Analiza chimică a unor indivizi cristalini puri de rutil 95,02 % TiO_2; 3,20 % FeO + + Fe_2O_3; 0,32 % Mn; 0,002 — 0,01 % Sn și 0,001—0,006 % Nb_2O_5.

Analiza spectrografică a cristalelor de rutil selecționate la microscopul binocular a stabilit și confirmat prezența manganului (Mn 2593,7 — —2933,1—4030,8 Å), a staniului (Sn 3034,12—3173,02—2840—3009,15 Å), niobiului (Nb 2883,2—2910,7—2911,7 Å) și tantalului (Ta 3317,93—3318,84 Å). Conținuturile în Sn, Nb, Ta, Fe, Mn, Mg ale rutilelor au o importanță pur geochimică fiind cauzate de posibilitățile de substituție ce există în sistemul: $Ti_3O_6 - Fe.Nb_2O_6 - FeTa_2O_6 - MnTi_2O_6 - MgTi_2O_6$.

Fig. 19. Cristal mare de zircon, cu habitus prismatic alungit și bipiramide ascuțite, foarte bogat în fețe. (Mărire 200 X).

Titanitul (sfenul) $CaTiSiO_5$ este foarte sporadic, ce formează plăcuțe mici de 0,2—1 mm, de culoare brună. Foarte rar se observă resturi ale fețelor (111) ale prismelor turtite în formă de plic ce sînt atît de caracteristice pentru acest mineral.

În aluviunile din Carpații Meridionali, din cauza specificului petrochimic granitic al masivelor, apare rar, în schimb în Carpații Orientali, în zona izvoarelor Mureșului, apare mai frecvent.

Magnetitul (Fe_3O_4) apare subordonat în raport cu ilmenitul sub formă de cristale octaedrice mici (111) și mai rar cubice de dimensiuni medii de 0,1—1mm, nefiind în general asociat cu alte minerale (tab. 2).

Macle după (111) și structuri de martitizare, orientată (111) (100) (110) și concentrică, parțială sau totală sînt frecvente. Spectrografic s-a identificat în cristalele pure de magnetit, prezența manganului (Mn 2794,82—2798,27—2801,06Å), magneziului (Mg 2795,53—2802,7—2852,1 Å), aluminiului (Al 3083,16 — 3092,7 Å), cromului (Cr 2853,63 — 2843,25 Å), vanadiului (tripletul caracteristic V 3183,4 — 3183,98— — 3185,4 Å) și titanului (Ti 3192—3361,2 și 3372,8 Å).

Oligistul (Fe_2O_3) sub formă de fluturași (0,2—1 mm) și agregate tabulare (1011) apare și mai sporadic decît magnetitul. Se identifică ușor datorită habitusului cristalelor și culoarea vișinie de transparență.

Limonitul ($HFeO_2$) pseudomorfozează frecvent pirita, pirotina, oligistul sau magnetitul, evidențiindu-se sub formă de cristale cubice (uneori cu resturi centrale de pirită) sau granule.

Cromitul ($FeCr_2O_4$) care provine de la rocile bazice și ultrabazice din Făgăraș, de asemenea s-a întîlnit foarte rar ca granule negre-cenușii izometrice (0,4—0,8 mm). Sînt asociate cu fracțiuni de roci serpentinice și diabazice.

Aurul (apare cu totul accidental în materialul nisipos brut, fiind însă mai frecvent în concentrate. Foițele, firișoarele sau granulele de aur au dimensiuni cuprinse între 0,05—0,8 mm. Prin concentrarea aluviunilor titanifere la sluice s-au găsit pepite mici de 2—3 mm. Mai frecvent se poate observa în terasele și aluviunile Oltului unde există depozite destul de importante de nisipuri slab aurifere.

Aurul provine în general din zona de gneise de Cozia Cumpăna, unde sînt cunoscute și cîteva zăcăminte catatermale aurifere.

Aurul constituie un subprodus foarte valoros, ce se poate recupera prin valorificarea aluviunilor de titan—zirconiu.

Apatitul — $Ca(F,Cl)(PO_4)_3$ — contribuie cu 1 — 2 % la alcătuirea aluviunilor și concentratelor. Cristalele prismatice rotunjite, incolore, gălbui sau verzui au 0,1—0,5 mm excepțional 1 — 2 mm. Este asociat cu elementele granitice: cuarț, feldspați, mice, zircon și uneori cu hornblendă.

În cadrul valorificării complexe a aluviunilor și apatitul reprezintă un subprodus valoros (1—10 kg/m³).

Topazul — $Al_2(OH,F)_2SiO_4$ — cristale rombice prismatice (110) (120) bine conservate, din cauza durității (8) se identifică relativ ușor. Mineralul este transparent, de culoare galbenă-portocalie, avînd dimensiuni de 0,2 — 0,6 mm.

Distenul — Al_2SiO_5 — este frecvent. Fracțiunile de cristale triclinice, cu aspect tubular alungit după (100) și maclele după (100) sînt bine vizibile.

Tabela 1

Rezultatele de concentrare preliminară a titanului şi zirconului (la trog, sluice şi medii dense) din aluviunile studiate

Compoziţia chimică / Produse brute sau concentrate	Ti total	Ilmenit	Zr	Zircon	Fe
	%	kg/m³	%	kg/m³	%
Nisip aluvionar brut	0,84	3	- -	0,05	6,82
Concentrat de ilmenit I în medii dense (gr. sp. = = 3,2)	27,15	1500	0,4	246	24,62
Concentrat de ilmenit II (în medii dense) gr. sp.>3	22,86	1200	0,31	20	21,40
Concentrat de ilmenit III (obţinut la trog)	17,20	1000	0,01	0,5	24,15
Concentrat ilmenitic granatic	7,82	470	0,1	5	18,62
Concentrat de zircon I (în medii dense)	4,62	460	12,62	500	12,62
Concentrat de zircon II (sluice)	10,62	600	12,16	480	8,12
Concentrat de zircon III (fracţ. sluice)	12,61	660	20,15	800	12,62

Cristalele au 0,3—3 mm fiind incolore sau uşor albăstrui. Pe cursurile superioare ale pîrîurilor s-au găsit blocuri de micaşisturi cu cristale de 2—5 cm de disten albastru.

Greutatea specifică medie a distenului din aluviuni este 3,6 aşa că îl găsim în concentrate.

Prin analiza spectrografică a distenului, topazului şi silimanitului, alături de alte elemente comune s-a identificat prezenţa galiului (prin liniile Ga 2943,64—2944,14—2500,7—2944,17Å), care substituie izomorf aluminiul (Ga^{3+} Ri = = 0,63 Å, Al^{3+} Ri = 0,51 Å).

Recuperarea industrială a distenului şi silimanitului, din concentratele de aluviuni este imperios necesară şi destul de uşor de realizat, avînd în vedere că aceste produse conţin 63 % Al_2O_3 avînd largă utilizare în industria produselor refractare silico-aluminoase, a siluminului şi chiar în metalurgia modernă a aluminiului.

Silimanitul — Al_2SiO_5 — deşi este subordonat distenului, persistă în toate aluviunile subcarpatice. Granulele alungite, provenite din cristalele aciculare de silimanit, sînt mărunte (∅ = 0,06—0,3 mm). Agregate fibroase şi striate sînt frecvente.

Este un mineral catazonal, fiind asociat cu cuarţ, cordierit, plagioclazi, disten, etc.

Granaţii reprezintă silicaţii utili cei mai frecvenţi din masa aluviunilor. Predomină almandinul $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$, care are o culoare roză - violacee, subordonat apare piropul $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ rubiniu şi spessartinul $Mn_3(Al,Fe)_2(SiO_4)$ brun. Conţinutul în granaţi al aluviunilor brute variază între 5—25 %, în concentrate ajunge la 60—80 %.

Almandinul, roz violaceu, formează cristale şi granule izometrice de 0,2—10 mm, ce prezintă o multitudine de incluziuni de minerale străine, în special ilmenit. Forma predominantă este cea de dodecaedru romboidal (110) şi mult mai rar cea trapezoedrică (211). Analiza spectrografică indică prezenţa unor urme de yttriu (*Y* 3216,68—3242,28—3203,32 Å) şi titan (Ti 3186,45—3199,92 — 3372,80 Å). Greutatea specifică medie a almandinului din aluviuni este de 4,18, iar duritatea este 7. Duritatea precum şi granulaţia (şi izometria cristalelor), situiază acest mineral în grupa abrazivilor, de duritate medie, ce au largă utilizare în diferite domenii industriale, în special în industria prelucrării şi lustruirii lemnului.

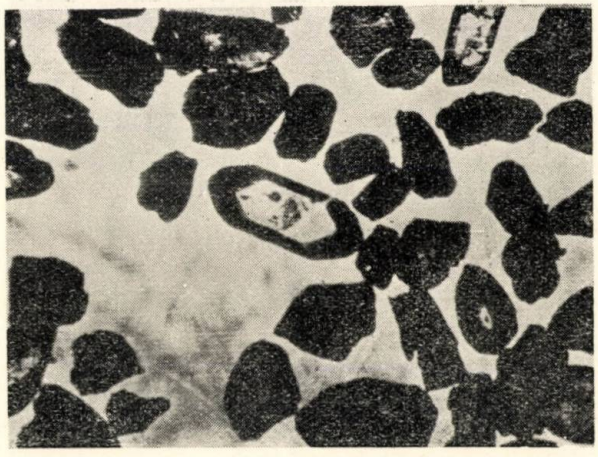


Fig. 20. Concentrat ilmenitic cu cristale de zircon (Mărire 320 X).

Tabela 2

Granulometria principalelor minerale utile, din aluviunile şi concentratele titano-zirconifere

Clase granulometrice	Aluviuni brute şi concentrate de trog						
	Ilmenit %	Magnetit %	Rutil %	Zircon %	Almandin %	Disten %	Apatit %
0,05—0,1	20	20	25	45	1	5	5
0,10—0,15	20	20	25	40	1	5	10
0,15—0,20	25	25	10	8	2	15	40
0,20—0,30	25	20	10	5	3	15	5
0,30—0,50	5	10	5	2	8	25	10
0,50—1,00	3	5	10	—	20	20	30
∅ ⩾ 1 m	2	—	15	—	65	15	—

Piropul este microgranular (0,1 — 0,4 mm) şi idiomorf, cristale trapezoidale (211) de culoare rubinie, fiind uneori concrescute două cîte două.

Spessartinul este granular alotriomorf (∅ = 0,4 — 2 mm) de coloare brună. Cristalele selecţionate conţin 12,4 % Mn, 1,12 % Ti, 0,03 % V_2O_5, 18,6 % Al_2O_3, 10,2 % Fe şi 37,8 % SiO_2.

Raportul dintre acei trei termeni, almandin : spessartin : pirop este în medie 10 :2 :1.

Printre produsele secundare ce rezultă din valorificarea completă a aluviunilor, almandinul, prin cantitatea mare cu care intervine, este unul din principalele minerale utile dintre silicaţi.

Turmalina — $NaAl_5(Mg,Fe)_4B_3(O,OH,F)(SiO_4)_6(OH)$ sub forma varietăţii comune „schwarzer schörl", apare sporadic caracterizîndu-se prin habitusul prismatic trigonal şi dimensiunile reduse 0,03—0,2 mm ale cristalitelor.

Staurolitul — $Al_4(FeO_2)(OH)_2(SiO_4)_2$ — prezintă o frecvenţă analoagă cu distenul .Cristalele prismatice rotunjite şi scurte (110) (101) (001) (010), au culoare cenuşie neagră, ∅ = 0,06—0,4 mm. Concreşteri s-au observat cu cloritul, cordieritul şi almandinul. Din cauza rulajului maclele specifice staurolitului (032) nu s-au conservat. Analiza spectrografică indică prezenţa unor urme geochimice de cobalt (Co 3044 Å), care substituie izomorf fierul (Co^{2+} Ri = = 0,72 Å) (Fe^{2+} Ri = 0,74 Å).

Încercări de concentrare

Avînd în vedere că în toate statele mari industriale, actualmente se valorifică aluviuni titanifere sărace cu 0,2—1 % TiO_2, am executat cîteva încercări preliminare asupra aluviunilor indigene de concentrare, a căror rezultate sînt ilustrate în tabela 1.

Metodele de concentrare a aluviunilor titanifere preconizate de revistele de specialitate indică o sortare granulometrică, concentrare în spirale Hum-

phrey, urmată de concentrare electromagnetică, care dă un produs final (cu 30—40 % TiO_2).

Încercările de concentrare preliminare a aluviunilor executate de noi în laborator (ilustrate în tabela 1) prin metode relativ simple, arată că aceste materii prime sînt uşor concentrabile pentru a furniza produse titanifere direct utilizabile în industria chimică şi metalurgică.

Bibliografie

[1] *Belehtin A. G.*: Mineralogia, Moscova, 1950.
[2] *Berg G.*: Vork. und Geoch. der Min. Rohstoffe, 1933.
[3] *Maieru O.* şi *Superceanu C.*: Revista de Chimie 3, 1956
[4] *Winchel A.*: Optical Mineralogy, 1952.

J. 24 77/58 LEFORDITVA

VALORIFICAREA COMPLEXĂ A NISIPURILOR ALUVIONARE DIN R.P.R.

COMUNICAREA II-a

STUDIUL POSIBILITĂŢILOR DE OBŢINERE A UNUI CONCENTRAT TITANIFER DIN NISIPURILE ALUVIONARE INDIGENE

L. DOBRESCU şi ing. INNA GIURCANU
Candidat în ştiinţele tehnice

După cum s-a arătat în comunicarea I-a, nisipurile aluvionare conţin ca minerale utile ilmenit, magnetit, rutil, zircon şi granaţi, constituind prin aceasta o materie primă preţioasă pentru industria chimică şi metalurgică.

Conţinutul mediu al nisipului în TiO_2 este de 0,15 %.

Cu tot conţinutul relativ scăzut în TiO_2, nisipurile acestea sînt interesante din punct de vedere economic, datorită caracteristicilor lor speciale:

După cum se poate constata atît macro, cît şi microscopic ele nu sînt cimentate, ceea ce permite prepararea lor fără o sfărîmare sau măcinare prealabilă.

Mineralele utile (ilmenit, rutil, magnetit şi zircon) au o granulometrie complet diferită de a mineralelor de gangă, ceea ce permite printr-o simplă cernere la 0,5 mm să se îmbogăţească materialul pînă la un conţinut de circa 2 % TiO_2 (v. tab. 2,3).

Conţinutul relativ scăzut în componente utile, dimensiunile fine ale mineralelor utile şi prezenţa granaţilor prezintă însă dificultăţi în aplicarea metodelor clasice de preparare.

În mod normal, minereurile analoage cu aluviunile indigene se supun unei preconcentrări. Această preconcentrare se face obişnuit cu ajutorul jgheaburilor de spălare (şluisuri) a spiralelor Humphrey, a maşinilor de zeţaj de înaltă frecvenţă sau a meselor de concentrare, ajungîndu-se la un conţinut de 10—20 % TiO_2.

Îmbogăţirea preconcentratului se realizează în mai multe etape. Prima etapă este retratarea pe mesele de concentrare sau în maşinile de zeţaj în scopul obţinerii unui concentrat de 35—45 % TiO_2 care pe lîngă aceasta mai conţine şi alte minerale grele (Au, Pt casiterită, granaţi etc). A doua etapă o constituie separarea electromagnetică în cîmp slab pentru îndepărtarea magnetitei, apoi în cîmp mai puternic pentru separarea ilmenitei. Separarea rutilului şi zirconiului se realizează cu ajutorul separatoarelor electrostatice sau prin flotaţie.

Ţinînd seama de proprietăţile mineralelor utile conţinute în nisip (tabela 1), adică densitatea, susceptibilitatea magnetică, flotabilitaţia şi conductibilitatea electrică, rezultă că:

a) Prin separare gravitaţională se vor putea separa uşor substanţele utile de cuarţ, pe cînd separarea de granaţi deşi posibilă, va fi mai dificilă.

Tabela 1

1. Mineralul	2. Densitate g/cm³	3. Susceptibilitate magnetică volumetrică	4. Flotabilitate	5. Voltaj-reiativ
Magnetită	5,2	0,12—3,07	slabă	78000
Ilmenit	4,5 —5,1	0,0015	,,	7000
Rutil	4,18—4,25	0,00000196	,,	7488
Granaţi	3,5 —4,25	0,000375	,,	18000
Cuarţ	2,6 —2,7	0,000175	,,	9000
				14850
Zirconiu	4,7	—0,0000000170	,,	11700

b) Magnetita va putea fi separată uşor de celelalte componente utile cu ajutorul unui cîmp magnetic slab.

c) Separarea ilmenitei va putea fi realizată cu ajutorul unui cîmp magnetic puternic.

d) Flotaţia elementelor utile este dificilă.

e) Separarea electrostatică poate da rezultate bune numai pentru separarea granaţilor şi a zirconiului de celelalte componente.

*

I. Încercări de laborator

În încercările de laborator ne-am folosit de nisip de — 2 mm. Refuzul pe sita de 2 mm a variat între 30—80 %. Nisipul de — 2 mm a prezentat următoarea granulometrie, analiză chimică şi mineralogică (tab. 2).

Din această tabelă se constată că materialul de dimensiune mai mare de 0,3 mm (care reprezintă 47,6 % din nisipul de — 2 mm), are un conţinut redus de componente utile. Ţinînd seama de repartiţia procentuală a acestora, rezultă că în fracţiunea menţionată (∅ > de 0,3 mm) TiO_2 reprezintă 7,1 % din conţinutul iniţial.

Reiese de aici că se poate elimina materialul mai mare ca 0,3 mm fără a se produce o pierdere substanţială de substanţă utilă. Avînd însă în vedere dificultăţile ce apar la realizarea pratică a sitării la 0,3 mm ne vom opri cu sitarea la 0,5 mm.

Ţinînd seama de caracteristicile nisipului, ne-am propus următoarea succesiune a operaţiilor de preparare:

1. Clasare volumetrică la 0,5 mm (tab. 3).
2. Concentrare gravitaţională.

Se constată că prin clasarea volumetrică la 0,3 mm se îmbogăţeşte de la 1,45 la 2,63 % TiO_2, iar prin clasare volumetrică la 0,5 mm la 2 % TiO_2. Extracţia în TiO_2 în primul caz este de 92,5 %, iar în al doilea caz de 96 %.

Considerînd refuzul mediu peste sita de 2 mm de 50 % V total este în primul caz de 25,6 %, iar în al doilea caz de 34,85 %.

2. Concentrare gravitaţională

a) *Concentrarea pe jgheaburi.*

Concentrarea pe jgheaburi a minereurilor fin măcinate dă rezultate bune, dacă criteriul de concentrare are o valoare mai mare de 3,5. În cazul concentrării hidrogravitice, criteriul de concentrare este dat de raportul:

$$q = \frac{\delta_2 - 1}{\delta_1 - 1}$$

Criteriile de concentrare în cazul separării diverselor minerale conţinute în minereul tratat, sînt indicate în tabela 4.

Din această tabelă rezultă că în mod teoretic nu va fi posibilă o concentrare a nisipului aluvionar cu ajutorul şluisurilor.

Tabela 2

6. Granulaţia	7. V %	8. Analiza chimică %			9. Analiza mineralogică %				TiO₂ %
		TiO_2	Fe_2O_3	Zr	Ilmenit	Magnetit	Rutil	Zircon	
0—2 mm	100 %	1,45	6,33	0,057	10. sub 1 %				
−2+1	16,6	0,15	5,99	0,07	11. Nu conţine elemente de val. economic				
−1+0,5	13,6	0,012—0,19	8,09	0,07	0,05	0,05	—	—	1,77 1,85
−0,55+0,4	7,5	0,17 —0,27	6,54	0,069	0,2	0,05	0,03	0,03	1,25
−0,4 +0,3	11	0,17 —0,28	1,71	0,089	0,3	0,1	0,05	0,05	2,21
−0,3 +0,2	20	0,5 —0,6	1,71	0,06	0,7	0,2	0,05	0,05	8,4
−0,2 +0,1	23,6	3,4 —5	3,19	0,068	0,5	0,2	0,2	0,1	6,2
−0,1 −0,075	4,6	2,9 —5,3	6,84	0,15	1,5	0,6	0,3	0,1	16,77
−0,075	3,1	4,8 —7,3	6,92	0,35	0,9	0,5	0,4	0,2	1,55

1. Clasarea volumetrică

Tabela 3

12. Clasat	7. V* %	13. Conţinut %			14. Extracţie în metal		
		TiO_2	Fe_2O_3	Zr	TiO_2	Fe_2O_3	Zr
15. sub 0,3 mm	51,2	2,63	2,28	0,89	92,5	18,4	80
sub 0,5 mm	69,7	2,00			96		

16. *) Faţă de −2mm

Tabela 4

17. Separarea	18. Criteriul de concentrare
19. Ilmenit cuarţ	2,23
Ilmenit granaţi	1,38
Rutil cuarţ	1,88
Rutil granaţi	1,16
Zirconiu cuarţ	2,12
Zirconiu granaţi	1,3
Magnetită cuarţ	2,4
Magnetită granaţi	1,53
Granat cuarţ	1,61

Încercările calitative executate în laborator şi pe teren la locul de exploatare a minereului au confirmat aceste premize teoretice.

În laborator au fost executate mai multe încercări cu ajutorul unui jgheab lung de aproximativ 2 m. În aceste încercări au fost variate : debitul de tulbureală, viteza curentului de tulbureală, dimensiunea şicanelor şi distanţa dintre şicane, precum şi granulaţia materialului.

Rezultatele acestor încercări nu au fost satisfăcătoare. S-a obţinut o preconcentrare a materialului pînă la 3—4 %, minerale utile. Rezultate mai bune s-au obţinut prin aluvionare, însă cu randamente reduse.

Pe locul de exploatare a nisipurilor s-a lucrat cu un jgheab de 4m lungime şi distanţă variabilă între şicane 12,5—20cm. S-au obţinut preconcentrate cu o extracţie în volum de 10—20 %, cu o extracţie în metal de 50—60 % (după analizele microscopice). Conţinutul maxim în elemente utile a fost de maximum 2 %.

b) Concentrarea pe mesele de concentrare

Dintre toate metodele gravitaţionale cunoscute, mesele de concentrare sînt acelea care permit prelucrarea minereurilor chiar foarte fin măcinate. Astfel, deşi în mod normal mesele de concentrare pot fi folosite pentru concentrarea minereurilor a căror grăunţi au dimensiuni cuprinse între 2 şi 0,075 mm, cu oarecare precauţii şi în detrimentul capacităţii de prelucrare pot fi tratate şi minereuri mai fine cu diametrul mai mic de 0,075 mm.

Din acest punct de vedere, concentrarea pe mesele de concentrare ni s-a părut cea mai potrivită metodă pentru prepararea nisipului aluvionar. Teoretic se arată că nisipurile cele mai fine pot fi concentrate pe mese în condiţii bune, dacă criteriul de concentrare va fi mai mare ca 2,5. Dacă acest criteriu are valoare de 2,5—1,7 se pot concentra în condiţii bune pe mese minereurile cu dimensiuni peste 0,2—0,15 mm. Cînd criteriul de concentrare atinge valoarea 1,5 separarea nu mai este posibilă decît de la 1 mm în sus.

Din tabela 4, care dă valoarea criteriilor de concentrare, rezultă că pe mesele de concentrare toate mineralele utile vor putea fi separate de cuarţ. Separarea mineralelor utile de granaţi va întîmpina anumite dificultăţi, ea putîndu-se realiza în condiţii mai bune, dacă se va trata materialul cu dimensiuni mai mari ca 0,1—0,15 mm.

Avîndu-se în vedere considerentele teoretice indicate mai sus şi rezultatele calitative obţinute prin celelalte metode de concentrare studiate s-a considerat că cea mai potrivită metodă de concentrare pentru nisipul aluvionar este aceea a meselor de concentrare.

Pentru a stabili rezultatele ce se pot obţine prin această metodă, au fost făcute o serie de încercări care sînt prezentate concret în cele ce urmează.

Încercările de concentrare au fost executate cu ajutorul unei mese de concentrare de laborator, care are dimensiunile aproximative de 1 × 0,6 m cu o suprafaţă utilă de circa 0,5 m². S-a lucrat cu o viteză de circa 170 curse pe minut, amplitudinea cursei fiind de circa 10 mm.

Primele încercări au fost executate cu material sub 0,5 mm neclasat.

Rezultatele încercărilor sînt redate în tabela 5.

Din această tabelă rezultă că prin tratarea minereului sub 0,3 mm neclasat se pot obţine prin reconcentrarea C_1, concentrate cu circa 36 % TiO_2 extracţia totală în TiO_2 fiind de circa 37,5 %.

Încercările calitative executate au arătat că prin tratarea materialului clasat volumetric între 0,3—0,15 şi mai mic de 0,15 cm se pot obţine rezultate mai bune.

Pentru confirmare, dăm în tabela 6 rezultatele concentrării pe mese a materialului mai mic de 0,15 mm (care în

Tabela 5

Nr.	20. Produs	g	V 21. Din material tratat %	V 22. Din tot materialul %	23 Conținut TiO_2 %	24 Extracție TiO_2 % 25 Din material tratat	25 Din totalul minereului tratat
	26. Alimentare	8000			2,1		
	C_1	860	10,8		13,9	74,9	
1	C_2	1396	17,5		1,78	15,5	
	C_3	1513	18,8		0,08	7,7	
	S	3458	43,1	27 urme			
	C_4	168	21,2	2,1	35,74	50,5	37,5
5	C_5	257	32,6	3,21	12,74	29,2	21,4
	C_6	151	19,2	1,89	8,13	10,3	7,7
	S	206	27	2,57	4,11	7	0,52

Tabela 6

Nr.	20. Produs	g	V %	23. Conținut TiO_2 %	24. Extracția în TiO_2 %
	26. Alimentare	450		4,5	
	C_1	50	11,2	30,95	76,5
4	C_2	104	23,5	4,10	24
	C_3	218	49,5	27 urme	—
	S	70	15,8	urme	—

Cu materialul clasat au fost executate serii de încercări de separare pe mese. S-a constatat o ameliorare evidentă a rezultatelor față de încercările cu material neclasat, obținîndu-se concentrate cu 38—40 % TiO_2 cu un randament de extracție de circa 40 % printr-o singură tratare și o singură retratare a produselor C_2 intermediare.

Tabela 7

28. Nr. încerc.	29. Viteza curent. ascendent cm/s	30. Dimens. mater. calcul. după Stocks	31. Material obținut % 32. Față de probă	31. Material obținut % 33. Față de inițial	34 Analiza granulometrică mm 0,5—0,4	0,4—0,3	0,3—0,2	0,2—0,1	0,1—0,75	0,00
		26. Alimentare								
	0,8	0,1	27,5	26,2	13	23,2	43,4	8,9	5,9	—
I	0,5	0,08	56,6	54	—	5,3	67,3	2,6	24	—
	0,28	0,055	16,3	15	—	2,5	64	19,5	12,5	0,3
		26. Alimentare								
	0,8	0,1	64,5	52	—	34,5	36	28,5	1	—
II	0,5	0,08	30	24	—	15	31	41	10,5	1,5
	0,28	0,055	6,5	5,2	—	2,5	31,5	20	37,5	4

general s-a comportat mai dificil ca materialul de 0,3—0,15 mm).

Deoarece se știe că rezultatele cele mai bune se obțin la mesele de concentrare cînd se face o clasare preliminară simptotică s-au efectuat încercări de concentrare cu material clasat simptotic în prealabil cu ajutorul unui clasor piramidal.

În acest scop s-a deșlamat mai întîi minereul cu ajutorul unui curent ascendent de apă a cărui viteză era de 0,3 cm/s. Calculîndu-se cu ajutorul formulei lui Stocks dimensiunea materialului fin eliminat, s-au găsit următoarele valori pentru grăunții de cuarț

$$d_1 = \frac{W}{(5000\,\delta_1 - 1)} = 0{,}06 \text{ mm.}$$

După aceea s-a clasat materialul în clasorul piramidal în condițiile indicate în tabela 7. Extracția de TiO_2 după deșlamare este de circa 90—95 %.

Conținutul în TiO_2 al diferitelor clase obținute precum și extracția în TiO_2 se arată în tabela de mai jos.

Tabela 8

35. Nisip	I V %	I TiO_2 %	I m %	II V %	II TiO_2 %	II m %
26. Alim.		1,76			2,1	
C_1	27,3	3,25	51	61	2,70	78,1
C_2	56,4	1,33	40,5	28,5	1,15	15,1
$C_3 + C_4$	16,3	0,68	9,5	12,5	0,78	6,8

Avînd în vedere rezultatele bune obținute s-au făcut verificări cu cantități mai mari de material clasat. Într-una din serii s-a tratat următorul material:

Tabela 8a

35 Nisip	36. Cant. kg	V %	TiO_2 %	m %
Clasa I	117	60,5	2	73
„ II	57,7	29,7	1,3	23,5
„ III	15	9,6	0,68	3,1

S-a efectuat cîte o singură tratare a fiecărei clase cu retratarea o singură dată a fracțiunilor C_2 din prima tratare. Rezultatele sînt indicate în tabela 9.

Din rezultatele obținute se constată că din prima operație pe mese și retratarea concentratelor C_2 din fiecare clasă se obțin următoarele produse (raportate la conținutul total, tab. 10).

Rezultă că din primele operații se poate obține un concentrat cu minimum 40 % TiO_2 cu un randament de circa 40 %.

Pentru a putea aprecia comportarea produselor intermediare s-au executat lucrări de concentrare pe mostre de nisip cu un conținut de 5—30 % TiO_2. Se pot obține în acest fel concentrate cu minimum 40 % TiO_2 cu randamente variabile ce cresc în funcție de conținutul de TiO_2 al materialului inițial pînă la 60 %.

Ținînd seama de aceasta precum și de calitatea produselor intermediare arătate mai sus se pot obține prin retratări succesive noi cantități de concentrate cu următoarele extracții, indicate în tabela 11.

După cum se observă din retratări se vor putea obține randamente de extracție de pînă la 62 % (39,6 + 22,6 %).

Tabela 9

Clasa	Cant. g	V %	TiO_2 C %	V × C	m_c %	m_a %	m total %
	Clasa I						
C_1	1755	1,5	41,8	63	32,6		23,5
C_2	7090	6,05	12,94	78,5	41		10,3
C_3	36000	30,8	0,88	27	14,1		30
S	72000	61,6	0,39	24,3	12,6		9,2
T		99,95		192,8	100,3		
C_4	256	3,7	40,8	151	12,3	5	3,65
C_5	900	13,5	26,85	362	29,5	12,1	8,75
C_6	2720	41,2	12,12	500	40,7	16,7	12,3
S_Y	2750	41,6	5,1	213	17,3	7,1	5,3
T	6626			12,26	99,8	40,9	
	Clasa II						
C_1	487	0,85	39,9	33,9	28		6,6
C_2	1750	3,2	10,57	33,9	28		6,6
C_3	19200	16	1,29	20,1	16,7		3,93
S	46000	80	0,42	33,5	27,3		6,4
T				121,4	100		
			40,36				
C_4	65	4,15	28,39	169	15,7	4,4	1,04
C_5	119	7,6	17,31	216	20	5,6	1,31
C_6	382	24,3	4,25	420	39	11	2,57
S	1005	63,6		270	25	7	1,64
T				10,77	99,7	28	
	Clasa III						
C_1	132	0,88	35,62	31,3	47,8		1,48
C_2	415	2,76	12,56	34,6	52		1,6
C_3	14453	96,3	—				
S			—				
T				65,9	99,8		
C_4	28	8,25	36,31	300	23,9	12,4	0,38
C_5	85	25	21,85	550	43,8	22,6	0,7
C_6	95	27,9	8,13	227	18,1	9,4	0,29
S_Y	135	39,7	4,59	182	14,4	7,6	0,23
T	343			1259	100,2	52,3	

m_c execuția în TiO_2 față de conținutul calculat
m_a — extracția în TiO_2 față de conținutul analizat

In paralel, se obțin produse intermediare cu 75—85 % granați, care se pot valorifica ca atare cu o extracție volumetrică de circa 1% față de nisipul brut.

Tabela 10

Material	Produsul	%	TiO_2 %	m %
Alimentare		100	2	100
Concentrat	C_1	2,38	40	39,6
Produse intermediare :	C_2	2,42	26	11,4
	C_3	2,03	15	13,0
	C_4	2,17	5	7,4
	C_5	25,35	1	15
Steril	S	66	0,4	13,6

Tabela 11

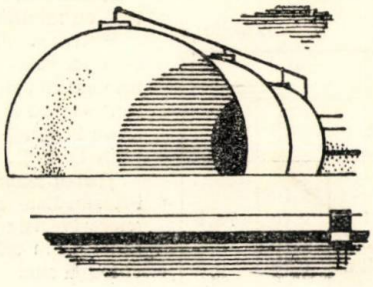
TiO_2 în produsul intermediar % mediu	m %	m retratare %	m final %
26	11,4	65	7,5
15	13,0	50	6,5
5	7,4	45	3,3
1	15,0	35	5,3
Total	46,8		22,6

Concluzii

Nisipurile aluvionare indigene se pretează la o preparare în condiții bune avînd în vedere caracteristicile sale. În acest sens, se poate recomanda următoarea schemă de preparare : clasare volumetrică la 0,5 mm obținîndu-se o primă concentrare de la 0,7 pînă la 2 % TiO_2 ; clasare simptotică urmată de concentrare pe mese pentru obținerea unor concentrate de 40 % TiO_2. Față de indicațiile bibliografice prin care se arată că de exemplu la tratarea pe mese a unui preconcentrat cu 16 % TiO_2 se obține un produs final cu 44 % TiO_2 și un randament de extracție de 47 %, ținînd seama de conținutul redus în TiO_2 al materialului supus tratării pe mese (2 % TiO_2), randamentele obținute de noi se pot considera satisfăcătoare.

Bibliografie

[1] *Taggart A.* : Handbook of Mineraldressing, ed. 1945, pag. 242.
[2] *Nevski B. V.* : Prepararea aluviunilor, ed. 1947, Metalurghizdat.
[3] *Polkin I. S.* : Prepararea minereurilor, ed. 1953, Metalurghizdat.
[4] *** Manualul inginerului de mine, vol. VI. Ed. Tehnică
[5] *Mitrofanov S. I.* : Studiul minereurilor în vederea preparării, Metalurghizdat, ed. 1954.



T.2475/68
LEFORDITVA

COMUNICAREA III-a

OBȚINEREA ALBULUI DE TITAN

Ing. GALIA GRUDER, ing. INNA GIURCANU, chim. CONST. RĂDUCANU

ALBUL de titan — TiO_2 — este compusul chimic al titanului cu cele mai largi utilizări industriale. Principala utilizare a TiO_2 este cea de pigment, acesta avînd o mare putere de acoperire și nefiind toxic. Vopselele pe bază de alb de titan conferind și o bună protecție anticorosivă se utilizează pentru vopsirea diferitelor mașini, a instalațiilor expuse la acțiunea apei de mare, (a vapoarelor), etc. TiO_2 se utilizează de asemenea în tehnologia cauciucului, a hîrtiei și a emailurilor.

În decursul ultimilor ani, TiO_2 avînd o rezistență dielectrică ridicată, a început să fie întrebuințat în confecționarea dielectricelor solide pentru condensatorii de radio și cuptoare cu înaltă frecvență.

Primele studii efectuate la ICECHIM asupra obținerii TiO_2 din resurse indigene, s-au bazat pe nămolurile roșii — deșeu de la fabricarea aluminei prin procedeul Séailles. Conținutul de TiO_2 din nămolul roșu nu trece de 2% (este deci de același ordin de mărime ca și în bauxitele noastre) și deși s-a putut obține un alb de titan cu caracteristici bune, procedeul nu a prezentat un interes industrial deoarece nămolurile roșii nu s-au pretat la concentrare.

Studiul întreprins asupra extragerii TiO_2 din minereul cu sfen titanifer nu s-a putut extinde din lipsa unei baze suficiente de materie primă.

Cercetările au fost reluate în 1956 asupra concentratelor titanifere provenite din nisipurile aluvionare, în urma îmbogățirii cărora s-au obținut concentrate al căror conținut în TiO_2 face ca acestea să poată fi asimilate cu concentratele străine.

1. Concentrate din nisipuri aluvionare R. P. R.

Concentrate din nisipuri aluvionare	Concentrat ICECHIM I	Concentrat ICECHIM II	Concentrat ICECHIM III	Concentrat ICECHIM IV
TiO_2	43,1	41,4	35,74	33,19
Fe total	26,3	33,6	29,7	34,8
SiO_2	12,2	8,5	10,3	11,6

8. Concentrate titanifere străine

Concentrate titanifere străine	Conc. ilmenit U.R.S.S.	Conc. perowskit U.R.S.S.	Conc. sfen U.R.S.S.	Conc. ilmenit S.U.A.	Conc. ilmenit Norvegia	Conc. rutil India
TiO_2	40,5	44—47	30—33	44,6	43,5	59,9
Fe total	37,1	3,8—4,2	1,5—3,0	34,4	35,0	33,9
SiO_2	1,3	5,7—7,8	27—29	4,0	4,0	0,4

O caracteristică esențială a concentratelor noastre, care trebuie subliniată în mod special, constă în faptul că ele provin din nisipuri necimentate, ceea ce face să nu mai fie necesare instalațiile de concasare și măcinare grosolană, indispensabile în cazul majorității minereurilor. În felul acesta, costul concentrării care este mai ridicat în cazul aluviunilor, pornindu-se de la o bază de materii prime mai săracă, se compensează într-o anumită măsură prin lipsa acestor instalații de concasare — măcinare.

Bazele teoretice ale procesului tehnologic preconizat

Pentru obținerea albului de titan s-a ales calea clasică utilizată pentru minereurile titanifere ilmenitice și perowskitice — atacul cu H_2SO_4. Procedeul se bazează pe următoarele reacții:

$$FeTiO_3 + 3H_2SO_4 = Ti(SO_4)_2 + FeSO_4 + 3H_2O$$

$$FeTiO_3 + 2H_2SO_4 = (TiO)SO_4 + FeSO_4 + 2H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Așa dar, în urma descompunerii concentratelor de tip ilmenitic, printre care putem încadra și concentratele noastre aluvionare, se obțin soluții care conțin sulfat de titan, sulfat de titanil, sulfat feros și sulfat feric. Din aceste soluții, albul de titan se obține prin hidroliză.

Înainte de a se trece însă la operația de hidroliză în vederea punerii în libertate a acidului metatitanic, este necesară purificarea soluțiilor de masa principală de fier în vederea înlăturării adsorbției unor cantități considerabile de fier în precipitat. În special, este dăunătoare prezența în soluție a Fe^{3+} sub formă de $Fe_2(SO_4)_3$ care hidrolizează cu ușurință în soluții acide (la $pH > 2,5$) formînd hidroxid feric și sulfați bazici. Sulfatul feros este stabil în soluții acide (hidroliza $FeSO_4$ începe la $pH > 5$) și se poate îndepărta total prin spălare cu apă.

Pentru îndepărtarea celei mai mari cantități de fier din soluție se efectuează reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+}, iar apoi se face cristalizarea $FeSO_4.7H_2O$, folosind proprietatea sulfatului feros de a-și micșora considerabil solubilitatea în timpul răcirii soluțiilor pînă la 0° și mai jos.

$Fe_2(SO_4)_3$ se reduce pînă la $FeSO_4$ cu ajutorul piliturii de fier care se introduce în soluția acidă obținută în urma atacării concentratului:

$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe = 3FeSO_4$$

Terminarea procesului de reducere a Fe^{3+} pînă la Fe^{2+} se constată după apariția culorii negru — violete a soluției, datorită reducerii parțiale a titanului tetravalent pînă la sulfat de titan trivalent:

$$2TiO(SO_4) + Fe + 2H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + FeSO_4 + 2H_2O$$

Această reacție începe numai după ce s-a terminat reducerea fierului trivalent.

Din soluția redusă se separă $FeSO_4.7H_2O$ prin răcire urmată de filtrare.

Faza următoare a procesului o constituie hidroliza care constă în reacția sulfatului de titan $Ti(SO_4)_2$ cu apă, reacție care duce la formarea de sulfați bazici insolubili și poate merge pînă la acid metatitanic.

Prima treaptă a hidrolizei o constituie formarea sulfatului de titanil, care parțial are loc chiar în timpul atacului minereului și a solubilizării produselor de reacție:

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O = (TiO)SO_4 + H_2SO_4.$$

Faza următoare a hidrolizei duce la obținerea unor precipitate foarte puțin solubile, cu un raport variabil între TiO_2 și SO_3 (de obicei de forma $10H_2TiO_3.SO_3$) sau la acid metatitanic:

$$(TiO)SO_4 + 2H_2O = H_2TiO_3 + H_2SO_4.$$

Prin calcinarea precipitatului obţinut în urma hidrolizei se obţine alb de titan :

$$10H_2TiO_3.SO_3 = 10TiO_2 + 10H_2O + SO_3$$

$$H_2TiO_3 = TiO_2 + H_2O$$

Deşi în esenţă procedeul cu acid sulfuric, descris în linii mari mai sus, este singurul aplicat industrial pentru obţinerea albului de titan, în literatură se găsesc descrise foarte multe variante ale procesului, care depind în primul rînd de natura concentratelor (compoziţia lor mineralogică şi chimică) şi de caracteristicile pe care trebuie să le îndeplinească albul de titan obţinut.

Descrierea unui ciclu complet de laborator

În cele ce urmează nu vom descrie toate variantele procedeelor încercate în laborator, acestea constituind obiectul unui proces tehnologic complet ; ne vom limita la descrierea variantei care a dus la obţinerea unor rezultate optime şi la care s-a ajuns după o serie de experimentări în decursul cărora s-au variat numeroşi parametri.

Concentratele asupra cărora s-au efectuat cercetările pentru obţinerea TiO_2 provenind din nisipuri, prezintă în general un conţinut mai bogat în silice decît al concentratelor provenite din minereuri titanifere ilmenitice propriu zise. Acest fapt ne-a impus o modificare a procesului tehnologic clasic în sensul modificării consumurilor specifice de reactivi şi a condiţiilor de lucru faţă de cele arătate în literatură.

Concentratele s-au atacat cu o cantitate de H_2SO_4 astfel calculată încît să se obţină final o pulpă foarte vîscoasă, care se solidifică după răcire.

Procesul constă în următoarele faze :

1. Atacul concentratului cu H_2SO_4 şi leşierea turtei acide cu apă.
2. Reducerea fierului din soluţie şi cristalizarea sulfatului feros.
3. Filtrarea sulfatului feros.
4. Hidroliză urmată de filtrare.
5. Calcinarea produsului hidrolizei la alb de titan.

În cele ce urmează ne vom limita la descrierea procesului aplicat unui singur concentrat de compoziţia indicată mai jos, urmînd ca în cazul trecerii la concentrate cu un alt conţinut de metale solubile în H_2SO_4 să se modifice în consecinţă cantitatea de acid folosită la atac.

S-a lucrat cu 100 g concentrat de următoarea compoziţie chimică :

TiO_2	41,4 %
Fe total	33,6 % din care : 12,4 % Fe^{2+} 21,2 % Fe^{3+}
SiO_2	8,5 %
CaO	1,1 %
Al_2O_3	0,3 %
MgO	0,7 %

Materialul s-a măcinat pînă la o fineţe corespunzătoare unui refuz de 10 % pe sita de 10 000 ochiuri/cm². Culoarea materialului — neagră-cenuşie ; greutatea volumetrică a materialului netasat — 1,35 g/cm³.

În schema din fig. 1 se arată desfăşurarea completă a unui ciclu de extragere a TiO_2 din concentrat, care cuprinde următoarele faze :

1. Atacul concentratului cu H_2SO_4. Materialul s-a introdus în porţiuni mici în H_2SO_4 92 % încălzit în prealabil la circa 100°C. Cantitatea de H_2SO_4 s-a luat în raportul 1 : 1,5 (în greutate) faţă de concentrat, conform procedeului intensiv utilizat în U.R.S.S.

Reacţia decurge violent, cu spumare ; fiind exotermă, temperatura se ridică pînă la 150..160°C ; menţinînd încălzirea, s-a efectuat atacul timp de 15 minute, la 190°C sub agitare mecanică. Produsul reacţiei este o masă vîscoasă, neagră-albăstruie, care se întăreşte după răcire.

2. Leşierea turtei acide obţinute în urma atacării concentratului cu H_2SO_4. Cantitatea de apă necesară dizolvării sulfaţilor se adaugă astfel calculată încît să se obţină o soluţie cu un conţinut de 120—160 g TiO_2/l.

Apa s-a adăugat în porţiuni, sub agitare.

3. Filtrarea. S-a filtrat soluţia de sulfaţi de culoare maro-cenuşie, conţinînd suspensiile datorite materialului rămas

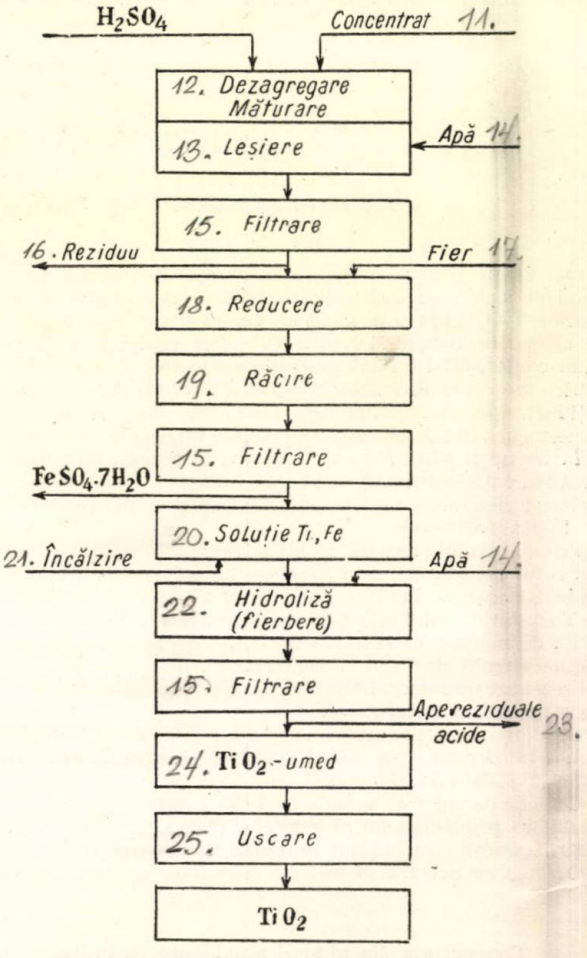


Fig. 1. Schema tehnologică a extragerii TiO_2 din concentrat

neatacat, obţinîndu-se o turtă nisipoasă de culoare cenuşie şi o soluţie de culoare maro.

Randamentul total de solubilizare al concentratului, în raport cu greutatea turtei rămase, este de 60 %.

În soluţia filtrată s-au determinat fierul şi titanul stabilindu-se randamentele de solubilizare ale acestora.

Solubilizarea titanului şi fierului din concentrat

Greutatea probei iniţiale — 100 g ; volumul soluţiei filtrate —213 cm³

26. Produse solubilizate	27. În proba iniţială g	28. În soluţia filtrată g/l	29. Solubilizat total g	30. Randament de solubilizare %
TiO_2	41,4	161,3	34,4	83,2
Fe total	33,6	118,9	24,2	72,2

4. Reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} şi cristalizarea sulfatului feros

În ciclul industrial descris în literatură, reducerea se face direct în soluţia obţinută prin leşiere, înainte de filtrarea reziduului insolubil. În cazul lucrărilor noastre de laborator, reducerea fierului s-a făcut după filtrare, filtrarea simultană a reziduului insolubil şi a sulfatului feros ducînd la greutăţi de ordin tehnic.

Cantitatea de fier necesară reducerii Fe^{3+} la Fe^{2+} s-a calculat stoechiometric din reacţia

$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe = 3FeSO_4$$

(ținînd cont că în soluție din 24,2 g fier, după date analitice, 11,3 g sînt Fe^{3+}).

Practic, reducerea care se recunoaște după virarea culorii maro a soluției în negru, s-a făcut cu o cantitate de pilitură de fier inferioară celei calculate stoechiometric (cu 10 g în loc de 14 g).

Pentru ca reducerea să meargă mai repede s-a lucrat la 80°C, reacția terminîndu-se după circa 7 minute. După reducere, soluția conține (la un volum de 240 cm³):

TiO_2 . . . . . .142 g/l
$FeSO_4$ . . . . .386 g/l (resp. 142 g/l Fe)

În literatură se indică următoarele date relativ la solubilitatea sulfatului feros în soluții care conțin 120—140 g/l TiO_2:

Solubilitatea $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
(recalculată pentru conținutul de fier în soluție)

Temp. °C	30	20	14	10	5	0	−2	−6
Fe, g/l	88	70	48,5	43	35	25	22	14

Răcirea s-a efectuat timp de 2 ore la 0°C. Întreaga masă a soluției „îngheață". După filtrare, pe filtru rămîn cristalele verzi de $FeSO_4.7H_2O$. Volumul soluției filtrate scade cu circa 20% față de cel al soluției inițiale datorită faptului că $FeSO_4$ cristalizează cu 7 H_2O. Soluția conține:

TiO_2 . . . . . .176 g/l
$FeSO_4$ . . . . . 63 g/l (resp. 23,2 g/l Fe)

Soluția astfel obținută merge la hidroliză.

5. **Hidroliza.** Hidroliza s-a efectuat prin introducerea soluției de mai sus încălzite la 97° în apă încălzită la 91°, în raportul 1 : 3. Regimul de efectuare al hidrolizei este arătat în fig. 2. Întreaga cantitate de soluție se introduce

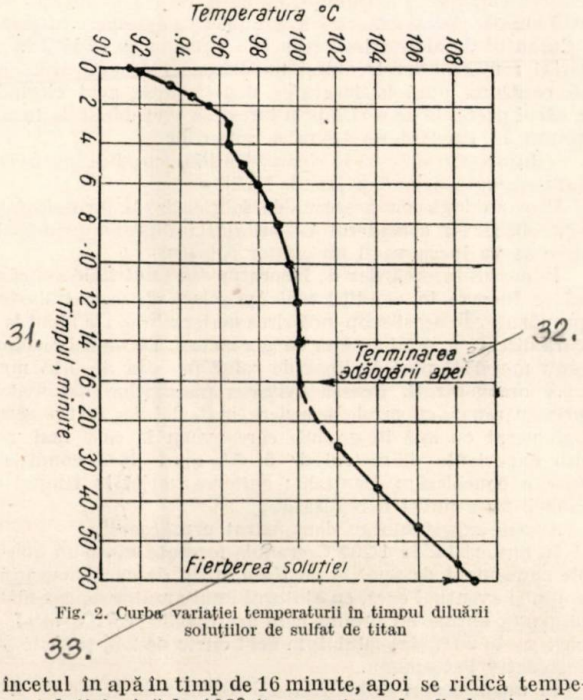


Fig. 2. Curba variației temperaturii în timpul diluării soluțiilor de sulfat de titan

cu încetul în apă în timp de 16 minute, apoi se ridică temperatura soluției pînă la 108° (temperatura de fierbere) și se menține timp de trei ore.

Precipitatul alb voluminos obținut se lasă să decanteze timp de 12 ore, se spală de două ori prin decantare, iar apoi de 3—4 ori pe filtru, pînă nu se mai obține reacție pozitivă pentru fier în apele de spălare.

6. **Produs finit.** După uscare și calcinare la 800°C s-au obținut 33,2 g TiO_2, ceea ce corespunde la un randament total de extracție în TiO_2 de 80,5%. Soluția reziduală mai conține 0,6 g/l TiO_2.

TiO_2 obținut, după măcinare, se prezintă sub forma unei pulberi fine, de culoare alb strălucitoare. Puritatea produsului este cuprinsă între 97—99,2%, restul pînă la 100% fiind sulfat de titan rămas nedescompus și silice. Atunci cînd temperatura de calcinare se ridică pînă la 850° și se menține timp de o oră la această temperatură, sulfații se pot descompune total.

TiO_2 obținut în condițiile descrise de noi corespunde prescripțiilor pentru alb de titan pigment, pentru care literatura indică un conținut minim de TiO_2 de 97,5% (pentru tipul de pigment sovietic T—N) și de 98,2% (pigment sovietic T—V). TiO_2 pentru condensatori trebuie să aibă o puritate de 98%.

Menționăm că printr-o aglomerare prealabilă a silicei (din soluția acidă obținută după reluarea turtei de atac cu apă) cu clei sau gelatină, se poate ridica puritatea produsului finit pînă la 99,5—99,8%.

Pe baza datelor experimentale obținute în urma cercetărilor de laborator s-a efectuat calculul bilanțului de materiale pentru o stație pilot cu o capacitate de prelucrare de 1 tonă concentrat titanifer pe zi și s-a stabilit utilajul necesar pentru amenajarea pilotului. Din aceste date au rezultat următoarele consumuri specifice, comparativ cu cele indicate de literatură.

Consumuri specifice de materiale necesare pentru producerea 1 tonă TiO_2 — (în tone)

34. Materiale	35. După date din literatură *)	36. După date experimentale
37. Concentrat titanifer	3,1	3,3
38. H_2SO_4 (recalculat la monohidrat)	4,7	4,4
39. Pilitură de fier	0,24	0,1
40. Apă industrială (aprox.)	—	15 m³

*) A. N. Selicman, G. V. Samsonov, O. E. Crein — *Metalurgia metalelor rare* Moscova, 1954, pag. 197.

În ceea ce privește prețul de revenire al TiO_2, comparativ cu datele pieței mondiale, acesta va depinde aproape exclusiv de costul concentratelor, procedeul tehnologic chimic de extragere fiind analog cu cele aplicate în străinătate și impunînd consumuri specifice de același ordin de mărime.

Bibliografie

[1] *Selicman A. N., Samsonov G. V., Crein O. E.*: Metalurgia metalelor rare, Moscova, 1954.
[2] *Songhina O. A.*: Metale rare, Moscova, 1955.
[3] *Déribéré M.*: Titanul și compușii săi industriali, Paris 1936.
[4] *Mc Quillan A. D., Mc Quillan M. K.*: Titanium, Londra, 1956.
[5] *Cornilov I. I.*: Titanul, proprietăți, întrebuințare și metode de obținere, Uspehi Himii nr. 5/1954.
[6] *Kroll W. I.*: Metalurgia titanului și zirconiului. Metal. Ind. 84, 1954.
[7] *Schaller W*: Prelucrarea ilmenitei, Ref. Jurnal nr. 9 1955.
[8] * * *: Titanul — Culegere de articole din literatura periodică străină în colecția „Metale rare" nr. 4, Moscova, 1954.
[9] *Kroll W. J.*: Problemele actuale ale metalurgiei titanului, Metall nr. 9,1955.
[10] *Wilcox B.* Extragerea titanului din minereurile ilmenitice Ref. Jurn. nr. 6,1955.
[11] * * *: Prepararea bioxidului de titan, B.P. 405.669 Br. Chem. Abs. 1934 pag. 451.
[12] * * *: Hidroliza soluțiilor titano-feroase, V.S.P. 1.959. 765 Br. Chem. Abs. 1935 B. pag. 849.
[13] * * *: Prepararea bioxidului de titan, Blumenfeld Pigm. Comp. Br. Chem. Abs. 1931 B. pag. 1094.

UTILIZAREA CLORURII DE SODIU PENTRU OBȚINEREA UNUI ÎNGRĂȘĂMÎNT FOSFATIC

NOTA I-a

Chim. A. WOHL

PRIMELE REZULTATE DE LABORATOR

NEVOILE crescînde de acid sulfuric și epuizarea zăcămintelor de sulf și pirită au generat în toate țările industriale, printre altele, și tendința de a înlocui superfosfatul — a cărui fabricație înghite cantități enorme de acid sulfuric — cu alte îngrășăminte fosfatice.

Unul dintre acestea este așa numitul „termofosfat de Rhenania", obținut prin sinterizarea unui amestec fin măcinat de minereu fosfatic, silice și sodă sau potasă. Fosforul acestui îngrășămînt este destul de ușor asimilabil de plante, fapt pus în evidență în laborator, prin solubilitatea înaltă a conținutului de P_2O_5 în soluția de acid citric 2% (circa 95% din total) și chiar în citratul de amoniu amoniacal, în așa zisul reactiv al lui Petermann (circa 90% din total).

Principala piedică a răspîndirii termofosfatului de Rhenania este prețul înalt al sodei, respectiv potasei utilizată în raportul de 1—1,2 moli la 1 mol P_2O_5.

În literatură sînt numeroase indicații care arată că la fabricarea acestui îngrășămînt s-a încercat înlocuirea carbonatului de sodiu (respectiv de potasiu) cu clorură de sodiu (respectiv de potasiu), dar fără succes, deoarece marea majoritate a NaCl se volatiliza ca atare, înainte de a fi intrat în reacție [1], [2], [3].

Pe de altă parte, din anumite menționi [4—10] reies următoarele :

a) În prezență de vapori de apă, B_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 descompun la incandescență NaCl cu degajare de HCl și formare de borat, aluminat sau silicat de sodiu.

b) NaCl reacționează la temperaturi înalte cu CO după ecuația :

$$2\ NaCl + CO = Na_2O + 2Cl + C$$

În condiții similare, un curent din volume egale de O_2 și CO_2 dă Na_2CO_3 și Cl_2.

Un amestec de CO și CO_2 reacționează cu NaCl formînd carbonat de sodiu și fosgen.

c) Reacția dintre NaCl și SiO_2 depinde de atmosferă, rezultînd :

— într-un curent de oxigen, clor,

— într-un curent de vapori de apă, acid clorhidric,

— iar în prezență de oxigen și vapori de apă (aer umed), clor și acid clorhidric, alături de silicați de sodiu, care se formează în toate cazurile.

Aceste reacții stau chiar la baza unor brevete industriale de obținere a silicatului de sodiu, direct din clorură.

d) Prin încălzirea unui amestec de NaCl cu $Ca_3(PO_4)_2$ în curent de aer se degajă clor, în reziduu rămînînd fosfat de sodiu.

e) Fosfații naturali de Al,Fe,Ca, etc, se pot dezagrega, amestecîndu-i intim, în stare fin măcinată cu NaCl și cărbune sau cocs și tratîndu-i cu aer sau abur supraîncălziți. Se degajă CO_2 și HCl și se obțin fosfați de Al și de Na care se separă prin cristalizare.

f) S-a brevetat un procedeu de fabricație al unui termofosfat, conținînd α-fosfat tricalcic, solubil în acid citric. Procedeul este caracterizat prin adăugarea unor săruri de sodiu ca de ex : sulfat, clorură, fosfat, carbonat și altele la fosfații naturali cu structura fluorapatitică, în proporția de 1—2 atomgrame Na la 1 atom-gram Ca legat sub formă de fluorură și sinterizarea amestecului în prezență de vapori de apă.

După un brevet asemănător, fosfatul natural amestecat cu 0,5—4% sare alcalină (de ex : Na_2SO_4, NaCl, Na_2CO_3, NaOH) eventual 0,5—4% substanță cu conținut de carbon (de ex : pulbere de cocs) și SiO_2, se încălzește în prezență de vapori de apă la 1 200...1 400°C. Materialul incandescent este lăsat să cadă în apă, apoi se usucă și se macină.

Aceste indicații ne-au sugerat ideia de a încerca în laborator calcinarea unui minereu fosfatic în amestec cu NaCl, în scopul transformării P_2O_5 conținut într-o formă asimilabilă de plante. Ca materie primă fosfatică s-a ales concentratul de apatită de Kola ca fiind cea mai accesibilă pentru țara noastră.

Primele experiențe s-au făcut în toamna 1955. Amestecul de apatită, nisip și sare de bucătărie, fin mojarat și bine omogenizat era introdus într-un tub de pirolan, încălzit din exterior de barele de silită ale unui cuptor electric. Prin tub se trecea un curent de vapori de apă. Cu toată instalația primitivă, rezultatele au fost de la început încurajatoare și s-a ajuns în curînd la produse care conțineau pînă la 31% P_2O_5 total, din care 80% solubil în acid citric de 2%. Deoarece s-a presupus că în cuptorul tubular nu s-a putut realiza încălzirea uniformă a materialului la 1 200°C, s-a luat un produs care conținea 25.2% P_2O_5 solubil în acid citric și s-a recalcinat într-un cuptor cu mufă. Conținutul în P_2O_5 solubil crescut la 30%.

În timpul încălzirii în tub, reactanții se amestecau fie prin rotirea (manuală) a tubului, fie cu o vergea metalică. Datorită amestecării și sinterizării, produsul se aglomera în granule. Curentul de abur trimis prin tub antrena cu el HCl în cantități remarcabile. Deobicei încălzirea și amestecarea șarjei se continua pînă la încetarea degajării de acid clorhidric, a cărui prezență se sezisa prin înroșirea unei hîrtii de turnesol ținută la capătul de ieșire a vaporilor.

Interesant este că la calcinările bine conduse nu se constata aproape nici o degajare de NaCl.

Prin analogie cu procesul de fabricație al termofosfaților sinterizați s-a considerat că utilajul industrial principal în care se va lucra va fi un cuptor rotativ.

În cursul încercărilor de laborator din anul 1956 s-a căutat să se lucreze în condiții mai apropiate de cele industriale prevăzute. În acest scop încălzirea materialului s-a făcut la flacăra directă a unui arzător cu gaz metan. De obicei reactanții erau mojarați pînă la lipsa de refuz pe sita de 0,15 mm și apoi omogenizați. Pentru evitarea pierderilor de material prin antrenare cu gazele de ardere, materialul a fost în general aglomerat cu apă în granule care aveau în cele mai multe din experiențe diametrul de 5—15 mm. Însă condiția pe care o considerăm esențială : agitarea șarjei în timpul calcinării nu a putut fi realizată.

Aceste experiențe au demonstrat următoarele :

1. Sinterizînd la 1 200°C granule formate dintr-un amestec de concentrat de apatită de Kola, nisip de cuarț, clorură de sodiu și eventual cocs, cu ajutorul unui arzător de gaz metan, se poate obține un produs care are cca 30% P_2O_5 total, din care peste 90% sînt solubile în acid citric de 2% și peste 50% în reactiv Petermann.

În unele cazuri solubilitatea P_2O_5 în acid citric de 2% a fost totală, iar alteori gradul de solubilitate în reactiv Petermann depășea 70%, dar aceste „vîrfuri" nu au fost reproductibile din motive rămase necunoscute pînă în prezent.

2. Doza minimă de NaCl necesară atingerii gradelor de conversie amintite la punctul anterior era de 40 p NaCl la 100 p concentrat de apatită, alături de 12 p nisip de cuarț

şi 80 p cocs sau 20 p nisip de cuarţ şi 40 p cocs, sau numai 20 p nisip de cuarţ.

Mărirea adaosului de silice are ca efect coborîrea punctului de înmuiere a produsului şi coborîrea gradului de transformare a P_2O_5 în forme asimilabile. Cocsul are un efect asemănător, în urma substanţelor minerale conţinute. Nu s-a izbutit să se stabilească dacă adaosul de cocs este sau nu necesar.

3. În ce priveşte condiţiile de calcinare, s-a constatat că ridicarea temperaturii peste 1 200°C provoacă înmuierea granulelor şi este defavorabilă şi pentru gradul de solubilitate a P_2O_5 din produsul finit.

Efectuarea calcinării într-un curent de vapori de apă a fost avantajoasă în unele cazuri din punct de vedere al gradului de solubilitate a P_2O_5, alteori a rămas fără efect.

Nu s-a putut pune în evidenţă influenţa pozitivă a răcirii rapide a granulelor incandescente, din punct de vedere al gradului de solubilitate.

4. S-a constatat cu surpriză, că termofosfatul rezultat nu conţinea decît cîteva procente de Na_2O (1/6—1/4 din cantitatea introdusă) iar clor numai în urme. Aceasta însemnează că NaCl s-a volatilizat aproape în întregime şi că deci silicea nu a reacţionat cu clorura de sodiu în felul aşteptat. Cu toate acestea gradul de solubilitate a P_2O_5, atît în acid citric, cît şi în reactiv Petermann creştea în mod continuu cu cantităţile de NaCl din amestecul iniţial.

Faptul că produsul rezultat nu conţinea Na_2O ar constitui un avantaj faţă de termofosfatul de Rhenania, fabricat cu sodă, dacă nu ar exista totodată şi inconvenientul unei solubilităţi mai reduse în reactiv Petermann.

5. Analizele au arătat că în cursul procesului de preparare a acestui îngrăşămînt a avut loc o defluorurare foarte avansată a apatitei, produsul rămînînd cu circa 0,2—0,3 % fluor. Reiese că procedeul de faţă reprezintă de fapt o metodă de obţinere a termofosfaţilor defluoruraţi, mai comodă decît metoda uzuală prin sinterizare, care operează la temperaturi de circa 1 500°C.

În viitoarele încercări vor trebui definitivate reţeta, precum şi condiţiile de calcinare şi de răcire optime. O importanţă deosebită se va acorda concentraţiei vaporilor de apă în spaţiul de încălzire a granulelor. În cursul experienţelor din acest an această concentraţie era foarte aproximativ de 0,3 g/l, din care circa 0,28 g/l proveneau din arderea gazului metan. Nu este exclus însă ca prin încălzirea indirectă (din exterior) a şarjei într-un curent de abur, reacţia să ia alt curs, în sensul reţinerii sodiului ca silicofosfat. Aceasta ar permite obţinerea unui produs cu o solubilitate mai mare în reactiv Petermann.

Fie că se urmăreşte fabricarea unui termosfat defluorurat, fie a unuia de tip Rhenania, contactul şarjei cu vaporii de apă şi gazele de ardere prezintă o importanţă hotărîtoare. De aceea este neapărat necesară extinderea experienţelor la scară pilot sau semi-ndustrială, în cuptor rotativ.

In mod spec'al se vor examina avantajele metodei propuse de noi faţă de metodele brevetate care folosesc de circa 10 ori mai puţină NaCl.

Autorul mulţumeşte tov. chimişti *Chirită Gh.* şi *Tudorică V.* precum şi tov. *Rădulescu Emilia* pentru preţioasa lor colaborare.

Bibliografie

[1] *Messerschmitt A.*: Die Aufschliessung der Rohphosphate durch Sintern mit Alkalisilikat Angewandte Chemie *12* nr. 14, 1938, pag. 197—203.
[2] *Ullmann*: Enzyklopädie der technischen Chemie, ed. 1929, vol. IV, pag. 59.
[3] *Jakob A.*: Die Chemie der Düngemittel, ed. 1949, pag. 155.
[4] *Gmelin-Kraut's*: Handbuch der anorganischen Chemie, ed. 1911, vol. I/3 pag. 156 (după Ber. 14.696, Chem. Ztg. 1881, 58; J.B. 1881, 1270).
[5] *Gmelin-Kraut's*: Handbuch der anorganischen Chemie, ed. 1906, vol. II/1.
[6] *Gmelin-Kraut's*: Handbuch der anorganischen Chemie, ed. 1928, System-Nummer 21.
[7] *Gmelin-Kraut's*: Handbuch der anorganischen Chemie, ed. 1927, System-Nummer 6.
[8] *Ullmann*: Enzyklopädie der technischen Chemie ed. 1932, vol. IX, pag. 523.
[9] * * *: Referativnîi Jurnal nr. 10, 1956, pag. 278, 29589. II „Fabricarea îngrăşămintelor de tipul termofosfat" Brevet australian din 31.03.55.
[10] * * *: Chemisches Zentralblatt nr. 3, 1955,126, pag. 674—5 *Taro Jamaguchi*, Japonia „Obţinerea unor îngrăşăminte fosfatice aglomerate". Brevet francez 1055062 din 22/4 1952, emis la 15/2.1954. Prioritate japoneză din 23/4.1951.

OBŢINEREA ALUMINEI PENTRU ELECTROLIZĂ, PRIN PROCEDEUL PRĂJIRII CU CALCAR ŞI SODĂ*)

Ing. E. IONESCU, conf. ing. N. MENDELSOHN, ing. GH. DUMITRESCU şi *ing. F. BUNUŞ*

Alumina se găseşte în natură sub forme minerale foarte variate : ca hidraţi în bauxită, ca silicaţi, silicoaluminaţi alcalini, sulfat dublu de aluminiu şi potasiu, fluoruri duble, etc.

Materia primă folosită pînă în prezent în R.P.R. pentru fabricarea aluminei este bauxita din Munţii Apuseni cu compoziţii şi structură foarte variate. Astfel conţinutul în Al_2O_3 variază de la 47 % la 60 %, Fe_2O_3 9—26 %, SiO_2 2,5—12 %, iar forma cristalografică sub care se găseşte în principal Al_2O_3 este diasporul ($\alpha Al_2O_3 \cdot H_2O$) şi, în proporţie redusă, böhmitul ($\gamma Al_2O_3 \cdot H_2O$).

Atît conţinutul ridicat în SiO_2, cît şi predominarea formei diasporice greu dezagregabile a oxidului de aluminiu au făcut ca procedeul cel mai uzual, Bayer, să nu se ia în consideraţie pentru prelucrarea bauxitelor romîneşti la alumină.

Procedeul folosit pînă în prezent pentru fabricarea aluminei în R.P.R. este acel al prăjirii cu calcar.

Procedeul prăjirii cu calcar şi sodă, studiat la ICECHIM, a urmat schema tehnologică a variantei „umede" propuse în anul 1935 de V. A. Mazel în U.R.S.S. S-au urmărit prin studiile efectuate următoarele îmbunătăţiri ale fabricaţiei actuale :

a) Mărirea randamentului de extracţie a aluminei din bauxită.

b) Mărirea capacităţii de producţie a fabricei actuale prin utilizarea unor soluţii concentrate de aluminat alcalin.

c) Reducerea preţului de cost ca urmare a îmbunătăţirilor de mai sus.

d) Obţinerea unei calităţi electrolitice (de înaltă puritate) a aluminei.

Fazele principale ale acestui procedeu sînt :

1. Prăjirea amestecului de bauxită, calcar şi sodă.
2. Extracţia aluminatului de sodiu din clincherul obţinut prin prăjire.
3. Desilicierea soluţiilor de aluminat.
4. Precipitarea hidratului de aluminiu prin carbonatare.
5. Calcinarea hidratului de aluminiu la temperaturi înalte.

S-au cercetat în laborator condiţiile de lucru care influenţează fiecare din fazele de mai sus, după care s-au verificat pe diferite utilaje industriale existente rezultatele obţinute pentru fazele de prăjire şi extracţie.

1. Prăjirea amestecului de bauxită, calcar şi sodă

Parametrii care influenţează obţinerea unui clincher din care alumina se extrage cu randament maxim sînt : compoziţia şi fineţea măcinării şarjei, temperatura şi durata încălzirii.

*) Lucrările în fază industrială s-au făcut în colaborare cu colectivele Combinatului chimic Nr. 2 — fabricii de ciment „Ilie Pintilie" şi fabricii de zahăr „Bernath Andrei".

Compoziţia şarjei. S-au efectuat arderi în cuptor de laborator cu vatră încălzit cu gaz metan la temperatura de 1 150 şi 1 200°C timp de 4 ore asupra unor amestecuri uscate de bauxită (4,70 % SiO_2 şi 58,90 % Al_2O_3), calcar (95 % $CaCO_3$) şi sodă calcinată.

S-au folosit 3 compoziţii diferite ale şarjelor :

	A	B	C
moli Al_2O_3 : Na_2O	1 : 1,05	1 : 1,05	1 : 1,05
moli Fe_2O_3 : Na_2O	1 : 1	1 : 1	1 : 1
moli TiO_2 : Na_2O	1 : 1	1 : 1	1 : 2
moli SiO_2 : CaO	1 : 3	1 : 2	1 : 3

Clincherul obţinut, măcinat la +5 % pe sita de 0,09 mm' s-a supus extracţiei cu soluţie de NaOH 10 % şi Na_2CO_3 13 %, prin agitare timp de 15 minute la 80°C. Rezultatele obţinute s-au prezentat în tabela 1. Randamentul extracţiei nu diferă mult pentru cele 3 reţete, dar este maxim pentru reţeta B, aşa numitul amestec „saturat".

Tabela 1

Randamentele de extracţie a aluminei şi impurificarea cu silice a soluţiilor rezultate din extracţia clincherelor A,B,C,

Clincher	Prăjit la 1150°C		Prăjitla 1200°C			
	Soluţie NaOH 10% Randament (%) în Al_2O_3	M_{Si}	Soluţie Na_2CO_3 13% Randament (%) în Al_2O_3	M_{Si}	Soluţie Na_2CO_3 13% Randament (%)în Al_2O_3	M_{Si}
A	92,5	23	90,7	14	90,0	20
B	95,1	18	93,2	14	95,2	16
C	89,1	19	90,1	21	93,8	18

Cantitatea de siliciu trecută în soluţie, caracterizată prin M_{Si}, ($M_{Si} = \frac{g\ Al_2O_3}{g\ SiO_2}$ într-un litru de soluţie) nu era mai mică în cazul folosirii unui exces de calcar.

Încercările ulterioare efectuate în cuptor rotativ industrial au fost efectuate pe o pastă de bauxită, calcar şi sodă obţinută prin măcinarea umedă în mori cu bile. Dozajul s-a calculat după reţeta B în toate cazurile, dar atît din cauza

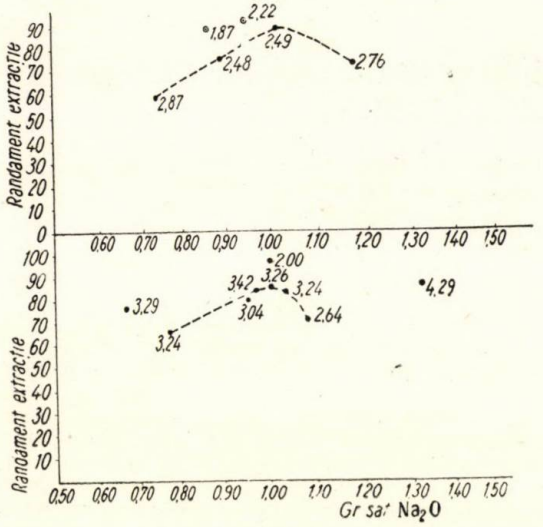


Fig. 1. Randamentele de extracţie a aluminei în funcţie de gradul de saturare în Na_2O
Cifrele depe curbe reprezintă grade de saturaţie CaO

neomogenităţii materiilor prime, cît şi din cauza condiţiilor de experimentare s-au produs unele abateri de la dozajul propus.

În fig. 1 se dau „gradele de saturare" în Na_2O şi CaO $\frac{Na_2O\ real}{Na_2O\ teoretic\ necesar}$ şi $\frac{CaO\ real}{CaO\ teoretic\ necesar}$ faţă de reţeta B şi randamentele de extracţie obţinute în probe de laborator pentru clincherele din cele două încercări industriale efectuate la Comb. 2 (jos) şi fabr. Ilie Pintilie (sus).

În aceste încercări s-au folosit bauxite silicioase de compoziţia indicată în tabela 2.

Tabela 2

Analiza bauxitelor folosite în încercările de clincherizare industrială

PC	12,62	11,49	12,96	11,85
SiO_2	9,76	8,81	7,20	6,66
Al_2O_3 . . .	51,74	53,75	58,50	56,70
Fe_2O_3. . . .	21,98	22,22	17,87	21,55
TiO_2	3,58	3,10	3,38	3,10

Din datele prezentate se constată că randamentele maxime (între 85—97 %) s-au obţinut pentru grade de saturare în Na_2O = 1,00 şi pentru gradele de saturare în CaO cuprinse între 1,9—3,0 (optim 1,9—2,2).

Temperatura şi durata încălzirii. Încercări orientative în condiţiile de laborator indicaseră un domeniu larg de temperaturi (1 050...1 200°C) pentru care randamentele de extracţie erau maxime şi practic egale.

Încercările ulterioare în cuptor rotativ pilot şi industrial au verificat acest interval optim de temperaturi care trebuie corelat cu timpul retenţie din cuptor ; s-a stabilit astfel regiunea 1 200...1 240°C din acest interval cea mai indicată pentru timpul de retenţie de 60 minute şi 1 050...1 150°C pentru timpul de retenţie de 120 minute. Alegerea temperaturii de ardere depinde şi de condiţiile tehnologice de prelucrare ulterioară a clincherului. Astfel, clincherul obţinut la 1 050...1 100°C era în general slab aglomerat, producînd un procent ridicat de praf la ieşirea din cuptor. Acest praf, datorită causticităţii sale, prezintă dificultăţi sub aspectul protecţiei muncii. Clincherul obţinut la temperaturi peste 1 200°C, conţinînd o cantitate apreciabilă de fază lichidă şi deci o porozitate redusă, nu este potrivit extracţiei prin difuziune.

Fineţea măcinării materiilor prime. Încercările de laborator s-au efectuat atît cu materia primă (bauxita şi calcarul) măcinată la 0 pe sita de 0,09 mm, cît şi la 0 pe sita de 0,120 mm, fără să se constate deosebiri în rezultatele obţinute.

În încercările industriale s-a urmărit obţinerea unei fineţi de +5 % pe sita de 0,09 mm. În încercarea efectuată la Comb. chimic 2 s-a obţinut o fineţe de +5 la +10 % pe sita de 0,09 mm, iar la fabr. Ilie Pintilie datorită unui utilaj de măcinare mai bun, +3 % pe sita de 0,09 mm.

Antrenarea prafului de gazele de ardere este strîns legată de fineţea particulelor, obţinîndu-se în primul caz o antrenare de 23 %, iar în al doilea caz de 35 % din cantitatea totală alimentată.

Comportarea utilajului. Cele două încercări industriale s-au efectuat pe 2 tipuri de cuptoare rotative diferite : la Comb. chimic 2 cuptorul cu diametrul interior 2 100 × 60 000, cu alimentare prin injectarea pastei sub presiune, adaptată în acest scop ; la fabr. Ilie Pintilie cuptoare rotative cu recuperatoare de căldură, în care gazele de ardere de la cuptor cu ∅ int. 2 500 × 68 000 usucă pasta.

Pasta de bauxită, calcar şi sodă aderă la pereţii cuptorului datorită dehidratării sodei : se recomandă ca, înainte de a-i atinge, pasta să se usuce fie în spaţiul liber al cuptorului, fie în afara acestuia. Primul caz s-a realizat la Comb. chim. 2 unde pasta s-a injectat în cuptor prin pulverizare sub presiune (10 pînă la 15 at) printr-un injector cu duză de 5—8 mm şi cu dirijare elicoidală. Lungimea jetului era de 12—20 m, în funcţie de presiunea de pompare. La alimentarea corespunzătoare capacităţii nominale (50 t clincher/24 ore) se formau inele în zona de uscare datorită uscării incomplete a pastei ; numai la un debit echivalent cu 35 t clincher/24 ore inelele au fost neînsemnate, în cazul umidităţii pastei de 48 %.

În cazul al doilea pasta era alimentată într-un uscător tambur format din grile, cu o încărcătură de corpuri de umplere din fontă, pe care pasta se usca în strat subţire, desprinzîndu-se apoi prin cădere şi trecînd în cuptor cu o umiditate reglabilă. Experimental s-a stabilit umiditatea maximă admisibilă unei bune funcţionări a cuptorului de 10 %. Aceasta

corespundea unui debit de alimentare echivalent cu 76 t clincher în 24 ore, în cazul umidității realizate a pastei de 42%. Aderența pastei cu sodă la barele uscătorului a făcut dificilă alimentarea, astfel că recomandarea noastră a rămas pentru sistemul de injectare a pastei, completat cu un dispozitiv de desprindere mecanică a crustelor din cuptor.

2. Extracția aluminatului de sodiu din clincher

După cum se cunoaște din literatura tehnică meta-aluminatul de sodiu, foarte solubil în apă, este ușor hidrolizabil și din această cauză șarja „saturată" cu sodă a fost preferată în fabricație, deoarece ea dă naștere feritului de sodiu; acesta mărește concentrația în alcali a soluției de aluminat, asigurînd-o astfel împotriva hidrolizei spontane.

Extracția aluminatului s-a studiat puțin în laborator, fiindcă nu prezenta dificultăți deosebite. În schimb ea s-a studiat în încercările industriale pentru două variante: prin măcinarea umedă în mori cu bile și prin difuziune.

Prin încercările de laborator s-au verificat unele condiții ale extracției ca: temperatura cuprinsă între 80...90°C, durata optimă de contact a clincherului cu apă de 15—30′, modulul caustic α_c minim 1,35 necesar asigurării stabilității soluției $\left(\alpha_c = \frac{\text{moli } Na_2O \text{ caustic})}{\text{moli } Al_2O_3} \right)$ concentrația interesantă a soluției 100—200 g/l Al_2O_3.

Solubilizarea prin măcinare umedă. În fabricația actuală a aluminei prin procedeul prăjirii cu calcar se practică măcinarea umedă a clincherului de aluminat de calciu dur și cu proprietăți hidraulice cu soluții diluate de carbonat de sodiu. În acest fel odată cu măcinarea clincherului la finețe de 0—10% pe sita de 0,09 mm se inițiază și reacția dintre aluminatul de calciu și carbonatul de sodiu, cu formare de aluminat de sodiu solubil.

Intenționîndu-se folosirea utilajului existent, s-a aplicat aceeași operațiune pentru solubilizarea aluminatului de sodiu din clincherul cu calcar și sodă, folosind ca solvent apa caldă. Spre deosebire de aluminatul de calciu, solubilizarea alumi-

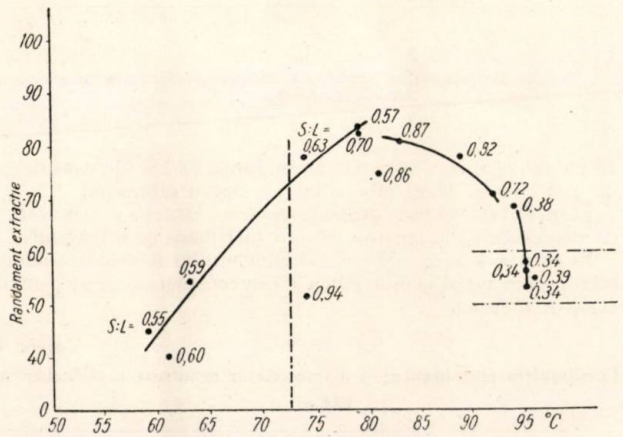


Fig. 2. Variația randamentelor de extracție prin măcinare umedă în funcție de temperatură și raportul $S : L$.
Cifrele reprezintă raportul $S : L$ în pastă

natului de sodiu decurge repede, temperatura necesară este de 80...90°C, rezistența mecanică a clincherului este redusă, iar concentrația soluției obținută este de cel puțin 6 ori mai mare. Condițiile de lucru au fost modificate din această cauză prin mărirea alimentării morii, prin încălzirea apei la 80°C, reducerea încărcăturii de bare și bile în moară și mărirea raportului $S : L$.

Măcinarea s-a început cu un debit de cca 1 m³ pe oră și cu o cantitate de clincher de circa 0,5 t/oră, corespunzînd la o concentrație a soluției de aluminat de circa 100 g/l Al_2O_3; apa s-a încălzit la 80°C într-un rezervor de alimentare. Constatîndu-se că temperatura soluției scade în moară cu circa 20°C și atribuindu-se randamentele mici de extracție acestui fapt, s-a mărit atît debitul de apă cît și raportul dintre clincher și apă. Ridicarea temperaturii și a randamentelor de extracție s-a obținut imediat, dar în ambele cazuri finețea de măcinare înaintată a făcut filtrarea noroiului roșu pe filtrul rotativ impracticabilă, datorită colmatării. Pentru mărirea granulației noroiului roșu s-a menținut debitul de clincher neschimbat și s-a mărit mult debitul de apă, micșorîndu-se deci raportul $S : L$ în pastă (R). Ca urmare temperatura s-a ridicat peste 90°C, granulația noroiului a crescut de la + 1 la + 2% la +11% pe sita de 0,09 mm și filtrarea s-a putut efectua, dar randamentele de extracție au scăzut la valori mediocre. Rezultatele obținute la extracția prin măcinare umedă sînt prezentate în tabela 3 și fig. 2.

Tabela 3

Variația randamentelor de extracție prin măcinare umedă

Nr. probei	Temp. °C	Gr. vol. a past.	R	Randam. extract Al_2O_3 (%)	Apă m³/h	Debit clincher t/h
1	—	1,390	0,59	38,0	1,090	0,655
2	59	1,366	0,55	45,0	0,923	0,505
3	61	1,400	0,60	40,0	0,750	0,457
4	63	1,388	0,59	54,5	1,500	1,125
5	74	1,610	0,94	51,2	1,500	1,400
6	83	1,565	0,87	81,0	1,500	1,290
7	89	1,533	0,82	77,5	1,500	1,230
8	92	1,472	0,72	70,5	1,330	0,957
9	81	1,554	0,86	74,8	2,000	1,700
10	74	1,420	0,63	78,0	3,000	1,920
11	79	1,464	0,70	82,2	4,000	2,800
12	79	1,380	0,57	83,8	4,000	2,300
13	95	1,240	0,34	57,5	4,000	1,400
14	96	1,270	0,39	55,2	3,460	1,380
15	95	1,240	0,34	53,0	3,460	1,210
16	95	1,300	0,44	56,0	3,460	1,560
17	94	1,260	0,38	68,0	3,460	1,320
18	—	1,280	0,41	39,5	3,460	1,450

Din fig. 2 rezultă că randamente bune (peste 75%,) s-au obținut pentru intervalul de temperatură 75 . . . 90°C și pentru rapoarte $S : L = 0{,}55—0{,}85$; la temperaturi mai mici extracția este incompletă, la temperaturi mai mari randamentul de extracție a aluminei se reduce puțin datorită formării silico-aluminatului de sodiu. Randamentele slabe obținute la 95°C nu se datoresc numai acestei cauze, ci de asemenea și gradului de măcinare incomplet și timpului de retenție redus.

Solubilizarea prin difuziune. Varianta de solubilizare a aluminatului de sodiu prin difuziune într-un utilaj similar celui folosit de fabricele de zahăr (baterie cu funcționare continuă compusă din 10—14 difuzoare cu funcționare intermitentă) prezintă o serie de avantaje printre care:

a) eliminarea filtrării și spălării noroiului roșu pe filtre;

b) posibilitatea obținerii unei concentrații ridicate (200 g/l Al_2O_3) a soluțiilor.

c) Folosirea unui clincher nemăcinat.

d) Posibilitatea reparațiilor difuzoarelor prin scoaterea lor din circuit, fără oprirea fabricației.

Solubilizarea prin difuziune constă în trecerea apei printr-o serie de difuzoare încărcate cu clincher astfel ca apa proaspătă să spele clincherul din care s-a extras alumina — „noroiul roșu" rămas sub formă de granule — apoi clincherul din ce în ce mai concentrat în aluminat, terminînd cu clincherul proaspăt. Se realizează astfel o epuizare treptată a clincherului și o creștere continuă a concentrației soluției în aluminat. Cantitatea de clincher disponibilă fiind relativ mică, iar posibilitățile de prelucrare ulterioară a soluției concentrate neexistînd, am folosit un singur difuzor pentru încercările noastre într-un sistem care să permită să se stabilească:

a) curba concentrațiilor obținute după fiecare difuzor din baterie;

b) posibilitățile de epuizare a clincherului (m³ soluție/t clincher pentru epuizare);

c) cantitățile de noroi roșu antrenate de soluții;

d) gradul de impurificare cu silice a soluției;

e) modul cel mai potrivit de încărcare — descărcare a difuzorului.

Încercările s-au efectuat într-un difuzor de 5 m³, cu diametru 1 900 × 2 500, prevăzut cu gură de încărcare în partea superioară și cu gură de descărcare laterală ; ambele se închideau etanș. Apa (soluția) încălzită în rezervoare cu abur indirect se pompa cu un debit reglabil în partea inferioară a difuzorului, sub grătarul de susținere al încărcăturii. Soluția se evacua printr-un preaplin la unul din rezervoarele de soluție. Sensul de circulație al soluției se putea inversa.

Modul de lucru a variat după scopul lucrării. Astfel. pentru a se stabili curba concentrațiilor după fiecare difuzor, s-a preparat o soluție concentrată de aluminat prin recircularea apei la 80°C prin difuzorul încărcat cu 5 t clincher pînă la obținerea unei concentrații (greut. spec.)

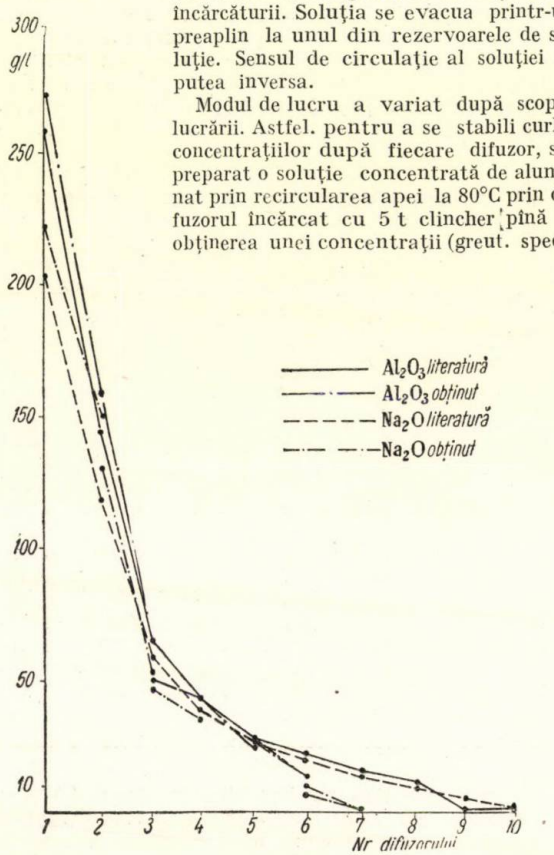


Fig. 3. Curba concentrațiilor la difuziune
Difuziunea II-a

constante a soluției. Evacuîndu-se noroiul și schimbîndu-se încărcătura de clincher, s-a trecut soluția obținută anterior, diluată la o concentrație aproximativ egală cu acea indicată în

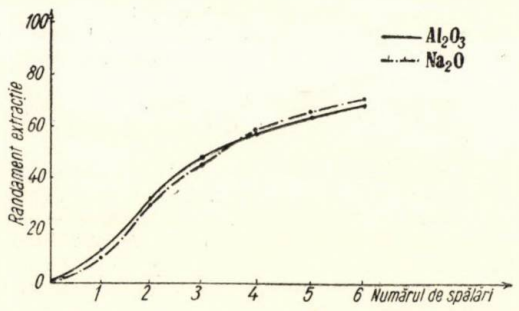


Fig. 4. Randamentul de extracție în funcție de numărul de spălări
Difuziunea II-a

literatură pentru ieșirea din al doilea difuzor, prin clincherul proaspăt, cu o viteză de 5 m³/h.

La ieșirea din această primă extracție soluția avea concentrația finală în cazul bateriei de difuzoare ; această soluție, diluată la concentrația de ieșire din difuzorul al treilea, s-a circulat peste clincherul extras odată, care acum reprezenta încărcătura difuzorului 2. Soluția la ieșire s-a comparat cu aceia de la ieșirea din difuzorul 2. S-a procedat similar și în cazul următoarelor 3 spălări, iar a șasea spălare s-a făcut cu apă. Concentrațiile obținute s-au redat în fig. 3. Comparîndu-se cu curba concentrațiilor din literatură curba extracțiilor noastre este foarte aproape de aceasta atît pentru Al_2O_3, cît și pentru Na_2O.

Ținînd seama de cantitatea și compoziția clincherului și de cantitatea și concentrația soluțiilor, s-au calculat randamentele de extracție după fiecare spălare atît pentru Al_2O_3, cît și pentru Na_2O.

Fig. 4 reprezintă variația acestor randamente și alura curbei obținute arată că randamentul nu a atins maximum după ultima spălare. În aceste condiții nu se putea obține o epuizare a clincherului ; de aceea pentru încercări de epuizare s-au folosit cantități de apă proaspătă la fiecare spălare și s-a recirculat de fiecare dată soluția pînă la obținerea unor concentrații constante. Randamentele obținute astfel prin cumularea extractelor în funcție de cantitatea de apă folosită, s-au reprezentat în fig. 5. Și în acest caz epuizarea clincherului n-a fost totală, dar randamentele de extracție au atins 90 % atît pentru Al_2O_3 cît și pentru Na_2O, la o cantitate

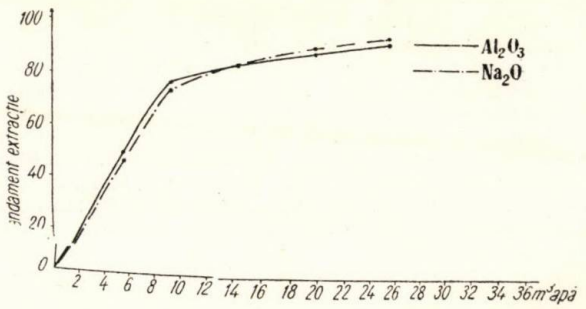


Fig. 5. Randamentul de extracție în funcție de cantitatea de apă
Difuziunea VII-a

de 25 m³ apă, ceea ce corespunde numai la 1/3 din cantitatea de apă ce s-ar folosi într-o baterie de 10 difuzoare.

În diferitele variante utilizate pentru extracție s-a constatat că suspensia de noroi roșu nu era mai mare de 0,1 kg/m³.

În tabela 4 se dă compoziția clincherului folosit și a noroiului roșu rezultat la difuziunea a 7-a, considerate tipice pentru această metodă.

Tabela 4

Compoziția clincherului și a noroaielor rezultate la difuziunea VII-a

	Clincher	Noroi roșu	Noroi alb
P.C.	8,17	12,66	23,98
SiO_2	5,87	11,73	16,25
Al_2O_3	29,57	7,83	38,17
Fe_2O_3	16,75	33,90	6,80
TiO_2	2,09	4,68	0,49
CaO	11,45	24,01	2,80
Na_2O	26,02	5,18	11,51

S-a constatat în timpul primelor încercări, la descărcarea noroiului, că în mijlocul masei de granule friabile se găseau aglomerări de granule parțial extrase, cimentate cu un strat de alumină. S-a considerat că granulele de clincher se reparti-

zează la încărcare după mărimea particulelor, (1—10 mm) cele mari către pereți, cele mărunte la mijloc. Soluția ar putea alege astfel drumuri preferențiale în masa de granule și puteau rămîne zone moarte în interior; pentru a se evita astfel de situații, în ultimele încercări s-a încărcat difuzorul concomitent cu clincher și soluție, astfel ca granulele să fie în contact cu apa încă de la început și praful să fie spălat. Rezultatele obținute au fost mai bune atît în ceea ce privește randamentele de extracție, cît și în ceea ce privește ușurința descărcării granulelor de noroi roșu.

O constatare interesantă din punct de vedere tehnologic a fost aceea a formării de cruste albe, pe serpentinele și pereții rezervoarelor de încălzire, de compoziția arătată în tabela 4, corespunzătoare unui amestec de noroi roșu și noroi alb de silicoaluminat de sodiu obținut prin desilicierea soluțiilor. S-a tras concluzia astfel că este mai recomandabilă încălzirea cu abur direct în difuzoare a soluției, schimbătoarele de căldură tubulare fiind expuse la încrustații puternice.

3. Desilicierea soluțiilor de aluminat

Pentru obținerea unei alumine de calitate electrolitică conținutul în SiO_2 al acesteia trebuie redus la mai puțin de 0,2 %. În soluțiile de aluminat obținute de noi modulul de silice $\left(M_{Si} = \frac{g \cdot Al_2O_3}{g \cdot SiO_2}\right)$ este cuprins între 20—40. Creșterea acestui modul la circa 500 (corespunzător unui conținut de 0,2 % SiO_2 în alumină) se obține prin precipitarea cantității de silice care se află în soluția de aluminat în exces față de concentrația de echilibru. M_{Si} de echilibru este variabil cu concentrația soluției în Al_2O_3 și anume el crește odată cu scăderea acestei concentrații. Atingerea echilibrului într-un timp scurt se poate obține prin încălzirea sub presiune a soluțiilor, cu sau fără adaos de substanțe — acceleratori.

Încercările noastre de laborator s-au efectuat pe probe de soluție de 2 litri, într-o autoclavă încălzită la exterior, prevăzută cu agitator, manometru, termometru și ventil pentru luat probe. În unele cazuri s-au folosit adaosuri ca: lapte de var, suspensie de $Fe(OH)_2$, noroi roșu (provenit de la extracția clincherului). S-a urmărit influența presiunilor între 6—8 at, (t = 158...169°C), a concentrației soluțiilor de aluminat și a diferitelor adaosuri, asupra desilicierii. Din examinarea fig. 6 se pot trage

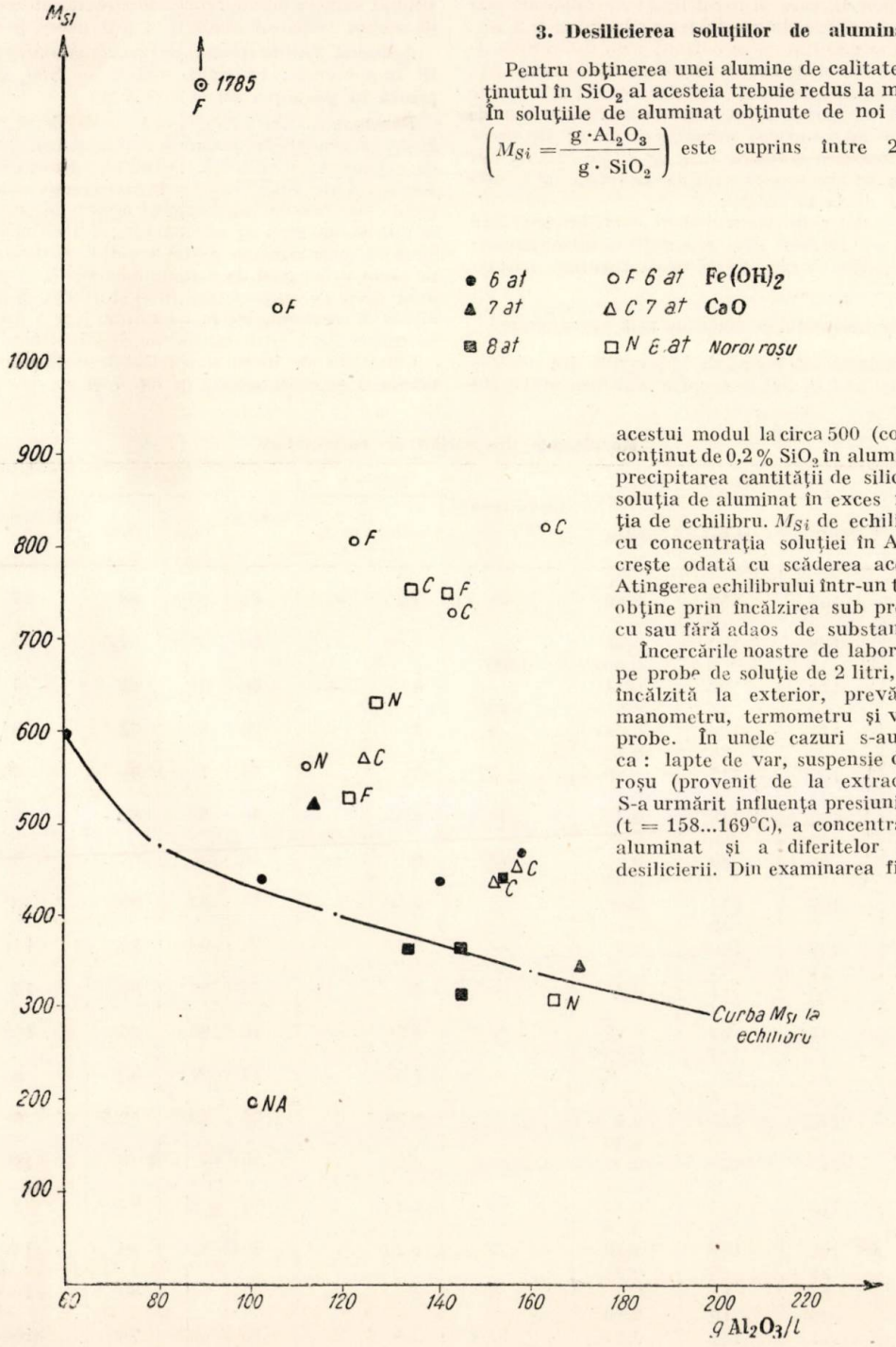


Fig. 6. Desilicierea soluțiilor de aluminat

o serie de concluzii:

— față de curba de echilibru, rezultatele obținute în desilicierile fără adaosuri și cu adaosuri au fost mai bune pentru presiunea de 6 at decît pentru 7 și 8 at;

— în timp ce fără adaosuri M_{Si} final nu trecea de 450, în cazul adaosurilor, toate M_{Si} pentru presiunea de 6 at și cele mai multe pentru presiunea 7 și 8 at au fost mai mari de 500;

— dacă în cazul desilicierilor fără adausuri M_{Si} s-a situat aproape de curba de echilibru, în cazul celor cu adaos unele rezultate s-au inversat, adică desilicierea a fost mai desăvîrşită în cazul soluţiilor mai concentrate; în cazul adaosului de $Fe(OH)_2$ rezultatele au urmat regula;
— durata desilicierii, care în cazul lipsei de adaosuri este de 3—4 ore, se reduce în cazul adaosurilor pînă la 2 ore;
— cele mai bune rezultate s-au obţinut prin adaosurile de $Fe(OH)_2$; din punct de vedere tehnologic însă, rezistenţa la hidroliză a soluţiilor scade, iar decantarea este foarte grea, făcînd nerecomandabil acest adaos. Suspensia de lapte de var de asemenea decantează greu; de aceea s-a propus folosirea noroiului roşu ca adaos util, cu atît mai mult cu cît acesta este adus ca suspensie de soluţia de aluminat de la difuzoare;
— noroiul alb a dat rezultate mai slabe decît în cazul fără adaosuri şi s-a atribuit unei repartiţii a silicoaluminatului între soluţie şi faza solidă acest rezultat surpinzător.

4. Precipitarea hidratului de aluminiu prin carbonatare

Alumina se precipită sub formă de hidrargilit din soluţiile purificate de silice ($\gamma Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) fie prin hidroliza provocată de diluarea şi amorsarea soluţiei cu germeni de cristalizare de hidrat de aluminiu (precipitare Bayer), fie prin hidroliza obţinută prin schimbarea echilibrului $Al_2O_3 \cdot Na_2O + 4H_2O \rightleftarrows Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2NaOH$, provocată prin barbotarea bioxidului de carbon în soluţia de aluminat. Deoarece în procedeul studiat soluţia mumă reintră în circuit sub formă de carbonat de sodiu, varianta studiată a fost aceea a carbonatării.

Alumina pentru electroliză trebuie să îndeplinească 2 condiţii importante: conţinut scăzut de SiO_2 şi granulaţie cuprinsă în principal între 20—80 μ.

Parametrii care influenţează aceste două proprietăţi sînt: temperatura, gradul şi durata carbonatării, precum şi varianta de carbonatare aplicată. Definind „gradul de carbonatare" procentul de Na_2O caustic iniţial trecut sub forma de carbonat, se numeşte carbonatare mixtă; operaţiunea prin care se obţine un grad de carbonatare < 100, urmată de autoprecipitare prin amorsa astfel creiată, carbonatare completă în cazul unui grad de carbonatare 100% şi parţială în cazul unui grad de carbonatare final < 100%. S-au cercetat condiţiile de carbonatare în laborator, într-o aparatură de oţel, pe probe de 1 litru de soluţie de aluminat.

Condiţiile de lucru şi rezultatele obţinute sînt înscrise în tabela 5 şi reprezentate în fig. 7 şi 8.

Tabela 5

Rezultatele încercărilor de carbonatare

Nr. carb.	Compoziţia soluţiei g/l			Gradul precipit. SiO_2 (%)	Durata h		Temp. °C	Grad %		Timp sedimentare min	Raport $S:L$ după sedimentare
	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2		carb.	precip.		carb.	precip.		
1. iniţ.	108	152	3,86	—	3,25	—	80	95,5	98	27	0,220
final	5	3	—								
2. iniţ.	108	152	3,86	—	2,66	—	60	97,3	97,5	26	0,242
final	3	5	0,002	100							
3. iniţ.	111	136	0,44	—	6	—	70	91	85	5	0,180
final	18	20	0,5	—13							
4. iniţ.	111	136	0,44	0	4	—	70	65	72	9	0,120
final	39	38	0,44								
5. iniţ.	102	117	0,43	7	5	—	70	71	69	5	0,122
final	25	36	0,40								
6. iniţ.	102	117	0,43	16,3	6,50	—	70	88	83	6	0,173
final	12	20	0,36								
7. iniţ.	80	89	0,20	65	9	—	70	100	93	3	0,473
final	—	7	0,07								
8. iniţ.	107	134	0,42	—	4,50	—	70	93	92	9	0,158
final	6	12	—								
9. iniţ.	102	120	—	—	5,50	—	70	90	89	15	0,117
final	11	14	—								
10. iniţ.	86	92	0,4	—	4	—	70	91	89	13	0,235
final	9	8	—								
11. iniţ.	94	92	0,15	—46,6	4,50	—	70	85	85	10	0,170
final	13	14	0,22								
12. iniţ.	81	111	1,35	—	4,50	—	45	91	95	8	0,360
final	5	5	—								
13. iniţ.	122	123	0,4	10	2,33	6	70	70	68,5	6	0,147
final	48	40	0,36								
14. iniţ.	119	125	0,32	65,5	9,50	—	70	102	100	12	0,660
final	—2	0	0,11								
15. iniţ.	116	122	0,45	80	4,30	—	70	102	97	8	0,610
final	—2	3	0,09								
16. iniţ.	103	109	0,40	20	4,25	2	70	82	90	14	0,149
final	21	15	0,32								
17. iniţ.	86	83	0,2	5	3	2	70	72	80	10	0,136
final	16	19	0,19								
18. iniţ.	121	134	0,21	14,3	3,5	2	70	66	78	10	0,129
final	36	30	0,18								
19. iniţ.	140	138	0,2	20	3,75	3	70	71,5	76	7	0,180
final	32	30	0,16								
20. iniţ.	142	137	0,3	16,7	4,25	—	70	88	91	9	0,28
final	11	12	0,25								
21. iniţ.	122	136	0,42	64,5	6	1	70	97,5	94,5	5	0,232
final	5	9	0,15								
22. iniţ.	123	137	0,48	8,3	3	2	70	68,5	70,5	8	0,167
final	37	40	0,44								

Din examinarea datelor prezentate se pot trage unele concluzii practice privitoare la modul cum trebuie condusă carbonatarea industrială.

Admițînd că mărimea raportului $S : L$ al suspensiilor de hidrat de aluminiu în soluția mumă de carbonat de sodiu după decantare dă indicații asupra mărimii granulelor

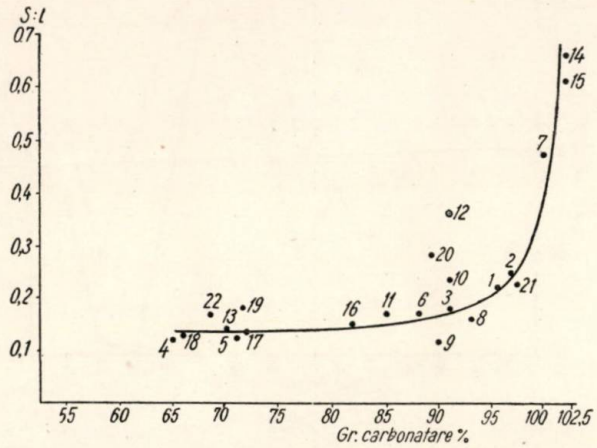


Fig. 7. Dependența raportului $S : L$ de gradul de carbonatare. Cifrele reprezintă numărul de încercări

precipitatului, se constată influența hotărîtoare a gradului de carbonatare asupra acesteia : granulația hidratului precipitat, destul de uniformă pînă la un grad de carbonatare de 95 %, se micșorează brusc peste această limită.

Singura abatere mare obținută se referă la proba nr. 12, caracterizată printr-o temperatură în timpul carbonatării de 45°C, celelalte temperaturi de lucru fiind cuprinse între 60...80°C ; de aici rezultă dezavantajele folosirii unor temperaturi sub 60°C și inutilitatea folosirii unor temperaturi mai ridicate de 70°C.

În ceea ce privește precipitarea SiO_2 din soluțiile de aluminat s-a pus în evidență prin fig. 8 că acesta precipită din soluțiile de aluminat desiliciate într-o proporție redusă (40 % din totalul conținut de soluție) în cazul gradului de carbonatare mai mic de 90 % și precipitarea silicii crește repede peste această limită. Se poate obține prin urmare hidrat de aluminiu cu M_{Si} mai mare de 500 chiar pornind de la soluții de aluminat cu M_{Si} mai mic decît 500 prin carbonatarea incompletă a acestora. Se subliniază concordanța acestei condiții cu aceea pentru obținerea unei granulații optime.

Nu s-a putut aprecia o influență sensibilă a duratei (deci a vitezei de carbonatare) asupra acestor calități ale precipitatului. De asemenea, durata de agitare după încetarea carbonatării, care a mărit într-ucîtva gradul precipitării și nu a influ-

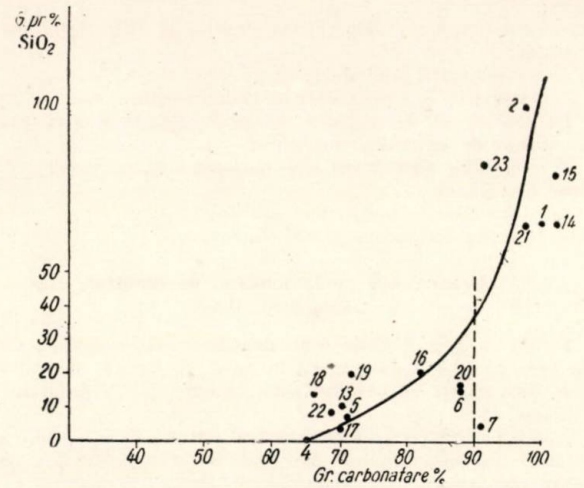


Fig. 8. Gradul de precipitare a SiO_2 în funcție de gradul de carbonatare. Cifrele reprezintă numărul de încercări

ența sensibil calitățile precipitatului, a mărit modulul caustic α_c al soluțiilor mumă, asigurînd o stabilitate mai bună a acestora în timpul depozitării. Probele de alumină obținute după calcinare au conținut SiO_2 0,06—0,12 % și Na_2O 0,10—0,13 %, corespunzînd calității „0" din GOST.

Concluzii generale

Studiul prezentat a demonstrat practic posibilitatea fabricării unei alumine de calitate electrolitică din bauxitele romînești, cu pronunțat caracter diasporic și cu compoziția chimică variabilă.

Randamentele de extracție obținute de peste 90 % în laborator și peste 85 % în încercările industriale efectuate în condiții neideale asigură atît o productivitate mărită instalațiilor similare celor folosite în prezent în țară, cît și un preț de cost comparabil cu prețul mondial.

Experimentarea utilajelor existente a eliminat unele dintre ele ca nepotrivite și a furnizat astfel indicații utile pentru proiectare.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESULUI DE CARBONATARE ÎN INDUSTRIA SODEI CALCINATE

COMUNICAREA I: CONSIDERAȚII PRACTICE ÎN VEDEREA RIDICĂRII PRODUCTIVITĂȚII COLOANELOR DE CARBONATARE-PRECIPITARE ÎN INDUSTRIA SODEI AMONIACALE

Ing. A. KALMAN, ing. VALERIA IONESCU, ing. MARINELA MAN, ing. MARIANA MUNTEANU și *ing. GEORGETA BUDICI*

Funcționarea normală a unei coloane de carbonatare-precipitare depinde în special de :

— compoziția leșiei amoniacale de alimentare ;
— concentrația gazelor de CO_2 la ambele intrări ;
— compoziția leșiei la ieșirea din coloană ;
— temperatura leșiei de alimentare și ieșirea din coloană ;
— temperatura gazelor la ieșire din coloană ;
— temperatura de la mijlocul coloanei ;
— temperatura apei de răcire la intrare și ieșire din coloană ;
— introducerea aparatelor de măsură și control adecvate ;
— automatizarea menținerii cantității normale de gaz și lichid în coloană.

De acești factori depind indicii principali ai procesului de carbonatare-precipitare cum sînt productivitatea coloanei și randamentul de utilizare a clorurii de sodiu.

Variația randamentelor coloanelor de carbonatare-precipitare

Analizînd funcționarea unei uzini de sodă amoniacală s-a constatat că există o diferență accentuată în ceea ce privește randamentul de la o coloană la alta pentru același timp, deși coloanele erau toate de același tip. Aceste diferențe oscilau în decurs de cîteva ore în general între 60—73 % (în ceea ce

privește utilizarea clorurii de sodiu) înregistrînd și minime care atingeau și valori de sub 50 %.

De specificat că aceste coloane lucrau în aceleași condiții în ceea ce privește :

— compoziția și temperatura leșiei amoniacale de alimentare ;

— compoziția și temperatura gazelor de CO_2 introduse în coloane ;

— temperatura apei de răcire ;

— deservirea se făcea de aceiași muncitori.

Deosebirea de funcționare de la o coloană la alta putea fi cauzată de următorii factori :

— cantitatea de gaze de CO_2 de ambele concentrații introduse în coloane ;

— cantitatea de leșie trasă din coloane ;

— felul de conducere al răcirii.

Dependența randamentului de raportul CO_2/titru direct

Pentru a găsi cauzele care duc la aceste deosebiri mari de randamente, s-au urmărit în mod sistematic parametrii mai importanți care oglindesc regimul de funcționare al coloanei.

Acești parametri au fost urmăriți din oră în oră pe fiecare coloană. Pe baza datelor culese s-a putut constata o dependență accentuată între randamentul coloanei și raportul CO_2/titru. În diagramele 1—3 se redau o serie de date care arată dependența între randamentul coloanei și raportul CO_2/titru, menționînd că în circuit există o cantitate de amoniac corespunzătoare la un raport de clor/amoniac de 1 : 1. Menționăm că titrul direct reprezintă amoniacul liber.

Din diagrama 1 se vede variația randamentului și a raportului CO_2/titru la o coloană industrială pe o perioadă de 24 ore. Analizele s-au efectuat la intervale de două ore. În acest interval randamentul minim a fost de 58 %, iar cel maxim de 72 %. Din diagramă reiese că în timpul cînd randamentele ajung la valori maxime și minime, și raporturile CO_2/titru urmează curba randamentelor.

Aceleași observații sînt valabile și pentru diagramele 2 și 3. O serie de alte încercări executate de asemenea în condiții industriale au dus la construirea unor diagrame similare.

Dependența productivității coloanei de raportul CO_2/titru

Urmărind variațiile de randament în funcție de raportul CO_2/titru, s-a observat și variația productivității coloanei. Pentru a cunoaște productivitatea coloanei s-a măsurat debitul leșiei care iese din coloană din sfert în sfert de oră, randamentul determinîndu-se din oră în oră. Media debitului de leșie pe oră și randamentul sînt factorii pe baza cărora s-a calculat productivitatea coloanei. Confruntîndu-se mediile productivității coloanelor pe 24 de ore cu cele rezultate din producția calculată de uzină, s-a constatat o diferență de $\pm$ 1—2 tone/zi pe coloană, ceea ce constituie o eroare acceptabilă.

Dispunînd de valorile randamentului, raportului CO_2/titru și a productivității coloanelor de carbonatare-precipitare industriale, s-a analizat legătura ce există între aceste trei valori. O parte din datele culese sînt redate în diagramele 4—8.

Din aceste diagrame se observă o dependență accentuată între productivitatea coloanei și raportul CO_2/titru. Astfel în diagrama 4 se constată un paralelism accentuat între cei trei parametri. Între orele 20 și 23, cînd productivitatea coloanei este minimă, se observă și valori minime pentru ceilalți doi parametri. În acest interval, raportul CO_2/titru scade pînă la 1,15, iar randamentul pînă la 55 %. Între orele 24 - 4 are loc redresarea raportului CO_2/titru, ceea ce aduce cu sine o îmbunătățire a randamentului și a creșterii productivității.

În diagrama 5 există aceeași dependență între parametrii mai sus arătați. În această diagramă se vede în intervalul de timp 6—9, că întîi crește raportul CO_2/titru (de la 1,23 la 1,68), determinînd creșterea randamentului de la 50 % la 64 %. Productivitatea coloanei care în acest interval este sub cea nominală, se îmbunătățește pe măsura redresării raportului CO_2/titru și a randamentului, apropiindu-se de capacitatea nominală.

Deosebit de semnificativ este intervalul între orele 9—12 din diagrama 5. La ora 9, raportul CO_2/titru este de 1,68, iar productivitatea coloanei, deși a crescut între orele 7—9, a

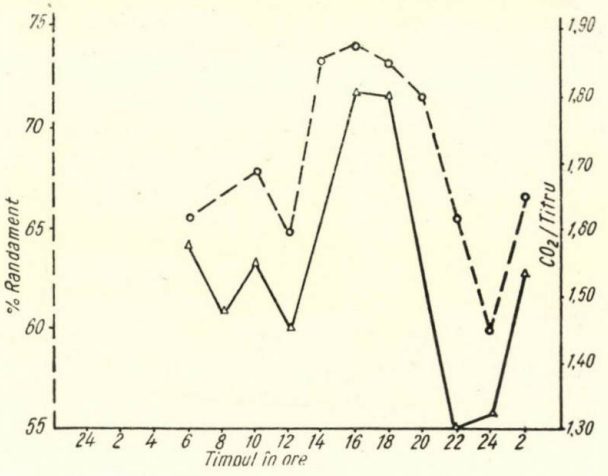


Fig. 1.

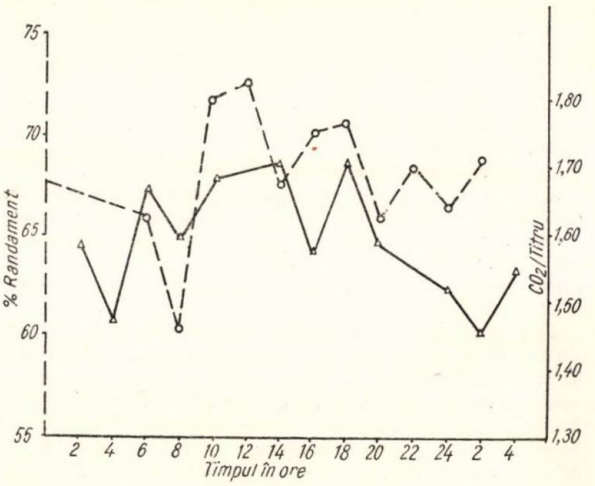


Fig. 2.

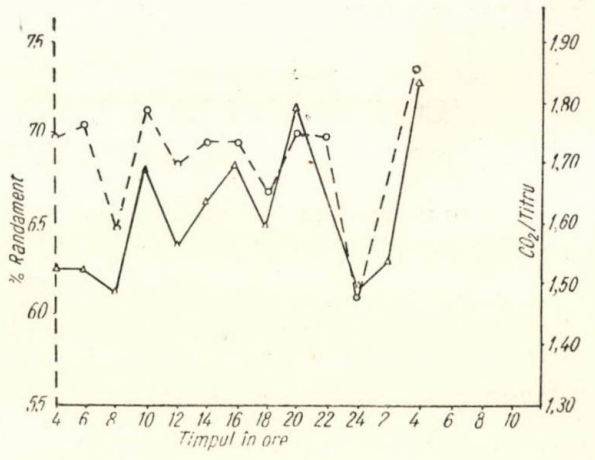


Fig. 3.

rămas totuși sub capacitatea nominală. La ora 9, pe baza raportului bun între CO_2/titru (pe baza unei cantități suficiente de CO_2) erau condiții corespunzătoare pentru creșterea productivității coloanei. Deoarece operatorii chimiști nu conduc coloanele bazîndu-se și pe acest parametru, ei nu s-au putut orienta just și productivitatea în loc să crească în continuare,

a scăzut între orele 9—10. La ora 10, operatorul sezisat de un titru direct mic în amoniac, trage coloana şi ca urmare productivitatea creşte peste capacitatea nominală. În caz

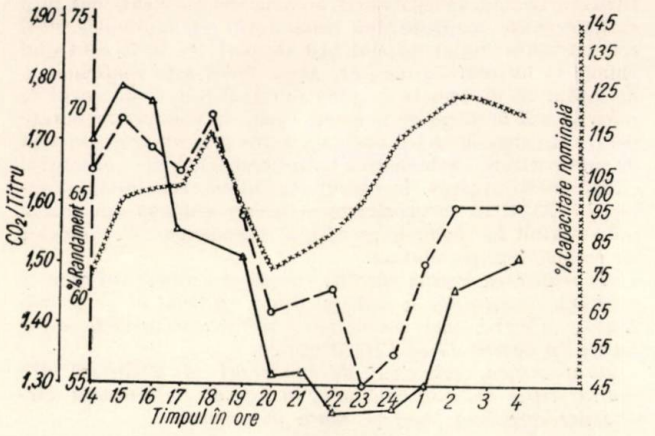


Fig. 4.

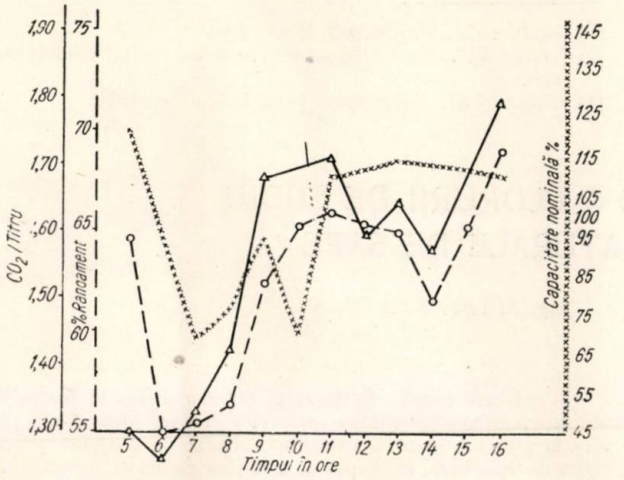


Fig. 6.

că operatorul la ora 9 ar fi avut la dispoziţie raportul CO_2/titru şi s-ar fi folosit de el, se putea continua creşterea productivităţii coloanei între orele 9—10. Între orele 11—15 (de asemenea diagrama 5) conducerea coloanei în linii generale este justă şi anume, se menţine o productivitate care depăşeşte pe cea nominală.

În diagrama 6 se redă o perioadă de funcţionare a coloanei industriale pe 12 ore. Între orele 20—22, coloana funcţionează normal, cu o productivitate care depăşeşte capacitatea nominală. În intervalul 22—3, raportul CO_2/titru se înrăutăţeşte sensibil (scăzînd pînă la 1,21) şi productivitatea coloanei scade de asemenea mult, ajungînd la circa 1/2 din capacitatea nominală. Valori minime sînt atinse şi de randament (53 %). Între orele 3—7, are loc o îmbunătăţire accentuată a raportului CO_2/titru şi ca urmare şi a randamentului ; productivitatea însă, deşi creşte de la ora 3—4, înregistrează pe urmă minime (ajungînd pînă la circa 1/2 din capacitatea nominală) cu toate că au existat condiţiile necesare pentru a fi menţinută la un nivel mult mai ridicat. În caz că operatorul care conducea coloana ar fi cunoscut că are condiţii favorabile pentru a trage coloanele ar fi putut menţine productivitatea la nivelul corespunzător.

În diagrama 7 se redă o perioadă de 14 ore de funcţionare a unei coloane industriale. Se observă că în tot acest interval productivitatea coloanei se menţine peste capacitatea nominală, depăşind-o în medie cu circa 35 %. În acest interval, curba productivităţii deşi urmează în general curbele celorlalţi doi factori, totuşi nu înregistrează valori minime care să treacă sub capacitatea nominală. La acest lucru a contribuit şi faptul că operatorul a început să se ghideze la conducerea coloanei şi după noul parametru CO_2/titru. În această dia-

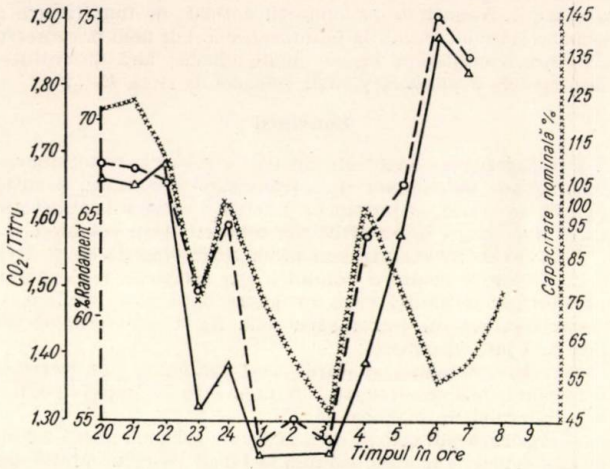


Fig. 5.

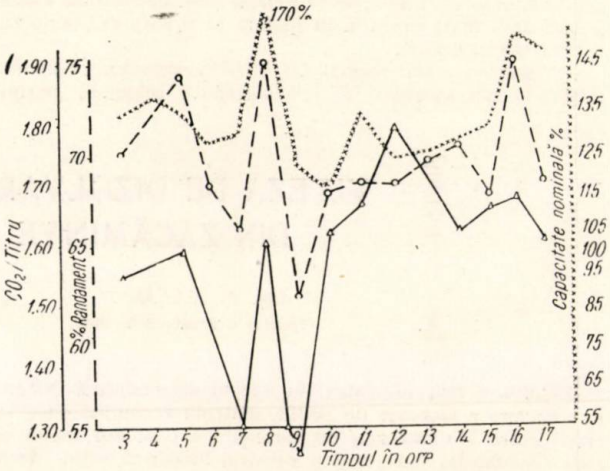


Fig. 7.

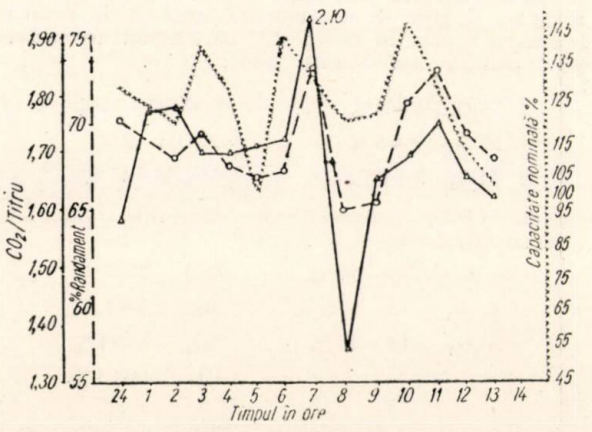


Fig. 8.

gramă, la orele 7, 8,30 şi 9 se constată o scădere accentuată a raportului CO_2/titru (pînă la sub 1,30), care atrage după sine o scădere a randamentului şi a productivităţii.

În diagrama 8 se reprezintă funcţionarea unei coloane industriale pe un interval de 13 ore, la conducerea coloanei ţinîndu-se seama şi de indicaţiile date de noul parametru. Astfel s-a reuşit să se menţină în tot acest interval o depăşire

medie a capacității nominale a coloanei cu circa 35 %. Menționăm că acest lucru s-a realizat în condiții industriale de funcționare grele, care nu permiteau o funcționare uniformă a coloanei. Asigurîndu-se condiții normale de funcționare a coloanei și ținînd seama la conducerea ei și de noul parametru CO_2/titru, considerăm că se poate ajunge, fără dificultate, la o creștere a productivității coloanei de circa 45 %.

Concluzii

Din diagramele construite cu datele culese la funcționarea unei coloane industriale de carbonatare-precipitare, rezultă precum s-a arătat, importanța practică a urmăririi raportului CO_2/titru, pentru îmbunătățirea productivității coloanei.

Față de cele constatate s-ar putea ridica obiecția că pentru o funcționare normală a coloanei, este suficientă respectarea parametrilor obișnuiți care ar aduce după sine implicit și respectarea acestui parametru nou. Acest raționament nu este însă just, deoarece:

— reglarea coloanei și după acest parametru nou permite o mobilitate mai accentuată și o intervenție la timpul oportun a operatorului de la coloane;

— urmărirea din oră în oră, la fiecare coloană, ajută tehnicienilor din secție să cunoască mai just dacă procesul tehnologic de carbonatare-precipitare se desfășoară în cele mai bune condiții (dacă cantitatea de gaz este suficientă, dacă randamentul este bun, dacă cristalele de bicarbonat sînt de calitate corespunzătoare), toate acestea în ipoteza că se respectă raportul normal clor/amoniac;

— folosirea acestui raport CO_2/titru în conducerea coloanei asigură o uniformizare a productivității coloanei, permițîndu-i o funcționare la un nivel mai ridicat de productivitate și eliminînd minimele nejustificate.

A doua obiecție care s-ar putea ridica este că în cazul automatizării conducerii coloanelor, urmărirea acestui raport CO_2/titru este inutilă. În legătură cu aceasta trebuie menționat însă că diafragmele realizate pînă acum (atît cele hidraulice, cît și cele cu selfinducție) nu sînt atît de perfecte încît controlul chimic să nu mai fie necesar. Acest lucru este confirmat și de faptul că în uzinele de sodă din U.R.S.S. unde gazul se repartizează uniform de la compresoare în conducte separate pentru fiecare coloană și unde s-a ajuns și la un grad avansat de automatizare a coloanei, cu toate acestea există și un control chimic foarte riguros. În cadrul acestui control chimic, parametrul CO_2/titru se urmărește la fiecare coloană din oră în oră, servind la reglarea procesului tehnologic al coloanelor de carbonatare-precipitare.

La realizarea acestei lucrări, în cadrul uzinelor sodice nr. 2 colectivul de cercetări a avut sprijinul susținut al tov. ing. Lazăr Aurel, care a condus și proiectat coloana de carbonatare în cadrul IPROCHIM-ului.

De asemenea, colectivul de muncitori și tehnicieni din cadrul secției de sodă calcinată, a ajutat desfășurarea cercetărilor care s-au făcut pe scară industrială.

Bibliografie

[1] *Te-Pan-Go*: Fabricarea sodei, 1949.
[2] *Secovanov F. I.*: Carbonatarea în industria sodei calcinate, 1949.
[3] *Goldstein I.*: Fabricarea sodei calcinate, 1948.

VITEZA DE DIZOLVARE A CLORURII DE SODIU DIN ZĂCĂMINTE NATURALE DE SARE

Ing. A. KALMAN și *ing. MARINELA MAN*
Laureat al Premiului de Stat

Studiul a fost efectuat în scopul determinării vitezei de dizolvare a clorurii de sodiu, dintr-un zăcămînt care va servi pentru alimentarea cu saramură a unei noi uzine de sodă amoniacală, care se va construi în cursul celui de al doilea cincinal.

Părțile insolubile ale diferitelor probe de clorură de sodiu, folosite la încercările efectuate, au avut în general în componența lor, fie gips, fie o compoziție argiloasă. În cazul cînd insolubilul a avut în compoziție un conținut accentuat de gips, analizele au variat între:

SiO_2	6—8 %	CaO	35—38 %
Fe_2O_3	2—5 %	MgO	1—2 %
Al_2O_3	5—6 %	SO_3	45—47 %

În cazul cînd insolubilul a avut o compoziție argiloasă analizele au variat între:

SiO_2	48—50 %	CaO	7—9 %
Fe_2O_3	5—7 %	MgO	0,5—1,5 %
Al_2O_3	14—16 %	SO_3	9—11 %
		P.C.	9—13 %.

Problema vitezei de dizolvare a clorurii de sodiu este importantă pentru exploatarea masivelor de sare prin sonde. O serie de metode de exploatare a masivelor de sare prin sonde prezintă dezavantaje accentuate mai ales în ceea ce privește:

— imposibilitatea dirijării procesului de dizolvare;

— un coeficient scăzut de exploatabilitate a zăcămîntului;

— pericol de prăbușire a tavanului în urma golurilor rezultate;

— dificultăți accentuate la obținerea soluțiilor saturate.

Un colectiv condus de tov. ing. D i m a a studiat metodele diferite pentru exploatarea masivelor de sare prin sonde și a pus la punct o metodă științifică, bazată pe dirijarea procesului de dizolvare, în scopul de a obține goluri de formă cilindrică, cu diametre bine determinate și racordate la partea superioară cu o boltă. Pentru a aplica metoda dizolvării prin sonde dirijate a colectivului tov. ing. D i m a, la diverse zăcăminte de sare, este necesară cunoașterea detaliată a vitezei de dizolvare.

Prezentul studiu a avut ca obiect determinarea acestor viteze de dizolvare pentru un zăcămînt de sare care va alimenta o nouă uzină de sodă amoniacală și care va fi exploatat prin metoda cu sonde dirijate.

Prin metoda de exploatare cu sonde dirijate, golurile, ce se formează în urma dizolvării sării, au formă ideală din punct de vedere al rezistenței la eforturile litostatice și dimensiunile lor calculate după natura zăcămîntului, adîncimea de exploatare și modul de repartizare a eforturilor în masiv, pot fi determinate printr-o manevră convenabilă a sondei [1].

În general se admite că viteza de dizolvare este o funcție liniară de diferența între concentrația de saturație și concentrarea solventului. Prin viteza de dizolvare se înțelege fie cantitatea de sare dizolvată în unitatea de timp, fie distanța cu care avansează dizolvarea în fază solidă, măsurată în unitatea de timp.

Notăm:

G este cantitatea de sare dizolvată
t — timpul
K — o constantă specifică substanței dizolvate și depinzînd de temperatură
S — suprafața de dizolvare
C_0 — concentrația de saturație a solventului
C — concentrația solventului la timp t.

Forma ecuației care reprezintă dizolvarea ca funcție liniară de concentrație este :

$$\frac{dG}{dt} = KS\,(C_0 - C)$$

Pentru clorura de sodiu care cristalizează în sistemul cubic, dizolvarea se face mai repede în direcția muchiilor și vîrfurilor, cristalul schimbîndu-și forma din cub în dodecaedru.

În cazul dizolvării unei suprafețe de sare din masiv, avem cristale orientate neregulat, astfel că fiecare cristal se va

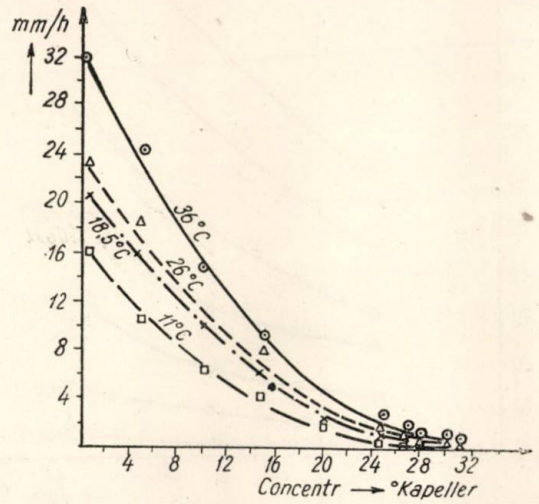


Fig. 1. Viteza de dizolvare pe verticală a sării în funcție de concentrație mm/h

dizolva cu viteză diferită, după cum este orientat. Dacă suprafața expusă dizolvării a fost inițial șlefuită, în timpul dizolvării ea va avea gropi și vîrfuri după cum cristalul a fost șlefuit pe o față a cărei perpendiculară este o direcție de viteză mare de dizolvare, sau nu. După ce se va dizolva

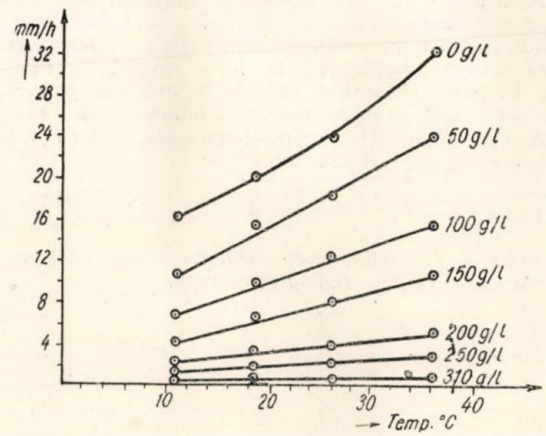


Fig. 3. Viteza de dizolvare pe orizontală a sării în funcție de concentrație mm/h

un rînd de cristale, va începe dizolvarea altui rînd, în care cristalele vor avea o altă orientare, deci în locul unui cristal orientat cu fața de viteză mare de dizolvare, poate veni altul orientat cu fața de viteză mică de dizolvare. Probabilitatea este ca media vitezei de dizolvare să fie aceeași dacă luăm în considerare mai multe rînduri de cristale [1].

Partea experimentală

Pentru determinările vitezelor de dizolvare s-au folosit cuburi din sare de dimensiunile 20 × 20 × 20 cm, cu fețele perfect lustruite și laturile perfect perpendiculare. Aceste cuburi au fost perforate paralel cu una din laturi, în centru dimensiunea orificiului fiind de 4—6 mm. Acest orificiu era făcut cu dublu scop : pentru a ușura degajarea bulelor de aer precum și pentru suspendarea cuburilor în soluție.

La dizolvare, s-au folosit vase din tablă galvanizată 50 × 50 × 50 cm. Viteza de dizolvare s-a urmărit atît pe verticală cît și pe orizontală, în funcție de temperatură și concentrație. S-a variat temperatura saramurii (dizolvantului) făcîndu-se determinări pentru 11°C, 18,5°C, 26°C și 35°C. De asemenea,

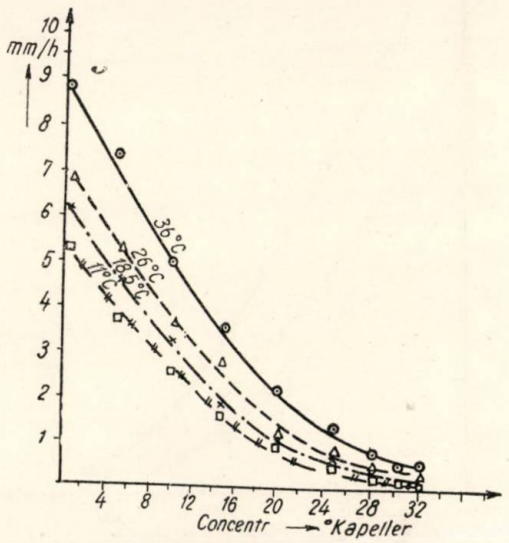


Fig. 2. Viteza de dizolvare pe verticală în funcție de temperatura mm/h

s-a variat concentrația saramurii în clorură de sodiu în limitele 0—310 g/l, lucrîndu-se cu concentrații de 0, 50, 100, 150, 200, 250, 270, 290 și 310 g/l.

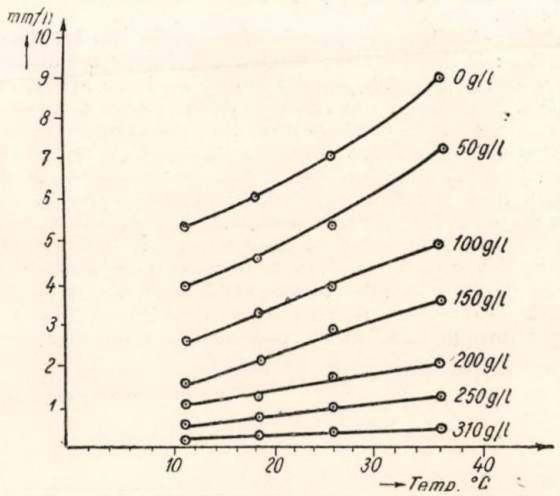


Fig. 4. Viteza de dizo vare pe orizontală în funcție de temperatură mm/h

Cuburile s-au scufundat pînă la un reper fixat, măsurîndu-se cu șublerul toate elementele necesare pentru determinarea atît a suprafeței verticale expuse dizolvării, cît și a suprafeței orizontale.

Cantitatea de saramură folosită ca dizolvant a fost pentru concentrațiile de la 0—100 g/l NaCl, de 80 litri și pentru concentrațiile de 100—310 g/l, de 60 litri, ea fiind astfel aleasă ca în timpul unei determinări, această concentrație să nu se schimbe cu mai mult de 5 g/l NaCl.

Înainte de a se trece la dizolvarea cuburilor, acestea erau aduse la temperatura solventului, încălzindu-se în etuvă timp de 4 ore pentru temperatura de 26°C și 36°C, iar pentru

celelalte două temperaturi (11°C şi 18,5°C) erau lăsate în mediul unde se lucra, timp de 4—6 ore. Pentru concentraţii de 0—100 g/l NaCl, cuburile au fost scufundate de două ori,

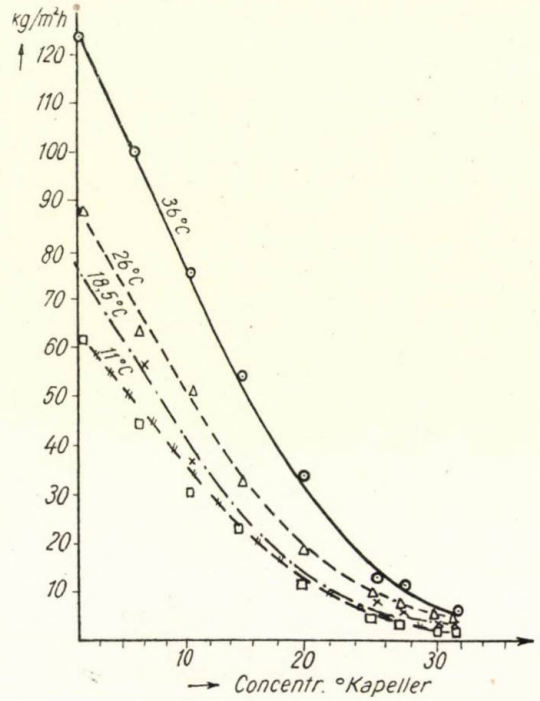


Fig. 5. Viteza totală de dizolvare în funcţie de concentraţie kg/m².h

de fiecare dată stînd cîte o jumătate de oră. Pentru concentraţii de 100—250 g/l, cuburile au fost supuse la acţiunea de dizolvare timp de o oră, iar pentru concentraţii de 250—310 g/l, 4 ore.

Analiza clorului s-a făcut luîndu-se probe din trei locuri, şi anume : de lîngă peretele vasului, de la jumătatea distanţei dintre cub şi peretele vasului şi din imediata apropiere a cubului. Probele au dat rezultate diferite, ceea ce arată că difuziunea în acest caz necesită un timp ce se poate constata. După scoaterea cubului, s-a agitat soluţia şi s-a mai făcut o determinare de clor care a fost luată apoi în calcul. În diagramele 1—6 se redau o parte din rezultatele obţinute.

În diagrama 1, se reprezintă viteza de dizolvare pe verticală a sării în mm/h în funcţie de concentraţie. În diagrama 2 se reprezintă viteza de dizolvare pe orizontală, de asemenea în funcţie de concentraţie. În diagramele 3 şi 4 se reprezintă vitezele de dizolvare pe verticală şi orizontală în funcţie de temperatură pentru diverse concentraţii. Concentraţiile se dau în grade Kapeller, 10 g/l NaCl reprezentînd un grad Kapeller. În diagrama 5 şi 6 se reprezintă viteza totală de dizolvare în kg/m².h NaCl, în funcţie de concentraţie (diagrama 5) şi temperatură (diagrama 6).

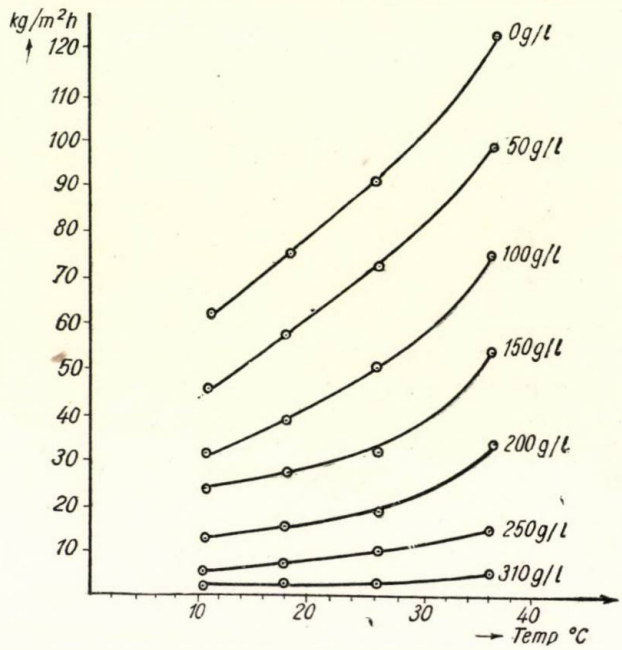


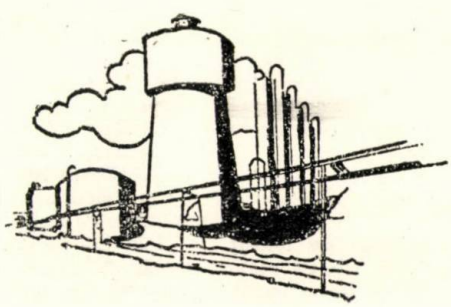
Fig. 6. Viteza totală de dizolvare în funcţie de temperatură kg/m².h.

Concluzii

Vitezele de dizolvare obţinute servesc pentru determinarea parametrilor necesari funcţionării sondelor dirijate, în scopul obţinerii în condiţii avantajoase a unor saramuri saturate de NaCl (300—310 g/l). Tehnologia fabricării sodei amoniacale cere o saramură saturată în NaCl şi deci asigurarea obţinerii în permanenţă a unei saramuri saturate, condiţie importantă pentru funcţionarea în bune condiţii a uzinei de sodă. Pe baza cunoaşterii vitezelor de dizolvare pe verticală şi pe orizontală, se poate controla şi adîncimea de exploatare şi astfel se asigură o justă repartizare a eforturilor în masivul de sare ce se exploatează.

Bibliografie

[1] *Dima V. şi colaboratori* : Exploatarea masivelor de sare cu sonde dirijate *(manuscris)* 1952.



EXPERIMENTAREA CELULEI VERTICALE DE FABRICARE A CLORAȚILOR ALCALINI

Ing. GALIA GRUDER

DINTRE cele două procedee industriale pentru obținerea cloraților alcalini — chimic și electrolitic — procedeul electrolitic a căpătat în decursul ultimelor decenii o aplicare din ce în ce mai largă.

Utilizarea procedeului electrolitic prezintă următoarele avantaje principale față de procedeul chimic :

— În cazul procedeului chimic, bazat pe reacția de clorurare a laptelui de var :

$$6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6H_2O$$

numai 1/6 din clorul și laptele de var intrate în reacție se transformă în clorat, iar restul de 5/6 în clorură de calciu, consumîndu-se pentru 1 tonă $KClO_3$ circa 1,7 t Cl_2 și rezultînd ca subprodus circa 3 t $CaCl_2$.

— Prin procesul electrolitic, clorații se obțin prin oxidarea directă a clorurilor respective ; din proces nu rezultă nici un fel de deșeuri, materiile prime limitînduse în esență la clorură și curent electric. Pentru țara noastră prezintă o deosebită importanță faptul că aplicarea procesului electrolitic nu necesită consum de clor, material deficitar.

— Instalațiile electrolitice ocupă un amplasament mai mic, sînt mai simplu de condus și necesită un personal de deservire mai redus.

Producția mondială de clorat de sodiu în ajunul războiului se ridica la 48 000 t/an, cea de clorat de potasiu la 105 000 t/an. Printre țările producătoare de $KClO_3$ se număra și țara noastră, cu instalația de $KClO_3$ chimic (prin procedeul Liebig) de la combinatul chimic nr.2

În 1940 producția de $KClO_3$ se repartiza în felul următor între țările producătoare :

Franța	26,9 %
Germania	25,5 %
Japonia	14,9 %
Suedia	12,2 %
Finlanda	4,2 %
	83,7 %

Restul de 16,3 % era produs de următoarele țări, (în ordinea indicată de statistică) : Elveția, Austria, Anglia, Norvegia, Italia, Spania, Cehoslovacia, Romînia.

În ceea ce privește producția de $NaClO_3$, în 1940 era repartizată în felul următor :

Franța	47 %
Germania	37 %
Elveția	7 %

restul de circa 9 % fiind produs de Suedia, Norvegia, Spania, Cehoslovacia, Italia, Mexic. În statistică nu se indica producția U.R.S.S. și S.U.A.

S.U.A. înainte de război aveau o producție neglijabilă de clorați. În timpul celui de al doilea război modial și în anii următori, producția de clorați a crescut repede, în 1945 fiind de 10 500 tone $KClO_3$ și 15 000 tone $NaClO_3$, iar în 1950 menționîndu-se la fel la $KClO_3$, și crescînd pînă la 22 000 tone la $NaClO_3$ (după J. Electrochem. Soc. nr. 11/1952).

Nu dispunem de statistici complete asupra producției cloraților alcalini în decursul ultimilor ani. Din literatură rezultă însă că producția a crescut mult, căpătînd prioritate procedeele electrochimice.

Principiul obținerii electrolitice a cloraților este următorul : Se supune electrolizei o soluție slab acidă de clorură de sodiu sau de potasiu în celulă fără diafragmă. Clorul format la anod reacționează cu hidroxidul de sodiu format la catod dînd hipoclorit, care în mediu acid, la cald, trece repede în clorat :

$$2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$$

$$3NaClO = NaClO_3 + 2NaCl$$

sau

$$2KOH + Cl_2 = KClO + KCl + H_2O$$

$$3KClO = KClO_3 + 2KCl$$

Teoretic, 1 Ah produce 0,762 g $KClO_3$ la 1,43 V, ceea ce corespunde la un consum de energie de 1,87 kWh/kg $KClO_3$ sau 0,663 g$NaClO_3$ corespunzător unui consum de energie de 2,195 kWh/kg $NaClO_3$.

Tensiunea practică pentru obținerea cloraților fiind însă cu mult mai ridicată, 3,5—5V, consumurile practice de energie cuprinse înte 6—7 kWh/kg $KClO_3$ și 7—8 kWh/kg $NaClO_3$.

Procesul tehnologic asupra obținerii cloraților alcalini pe cale electrolitică din clorurile respective a fost elaborat în cadrul Sectorului Electrochimie în anul 1953, în faza de laborator și pilot de laborator. În urma acestor cercetări, s-a trecut la proiectarea unei celule prototip industrial, calculată pentru o sarcină medie de 1 000 A, putînd produce în consecință circa 13 kg $NaClO_3$/zi și circa 15 kg $KClO_3$/zi la un randament de curent de 80 %.

În cursul anului 1955 a fost executată celula prototip industrial și s-au montat instalațiile anexe. Instalația pilot a funcționat aproape neîntrerupt în tot cursul anului 1956.

Stația pilot este compusă din următoarele utilaje :

1. Vas de dizolvare prevăzut cu agitator, pentru dizolvarea sării solide. În același vas se poate face și purificarea saramurii.
2. Filtru nuce pentru saramură.
3. Rezervor pentru saramura filtrată.
4. Celula de electroliză.
5. Decantor pentru depunerea suspensiilor din electrolitul evacuat (a nămolului de cărbune provenit din dezagregarea anozilor).
6. Fierbător pentru descompunerea hipocloriților și eventuala concentrare a soluției.
7. Vas de cristalizare (în cazul funcționării discontinui în același vas se face și recristalizarea).
8. Filtru pentru cristale.
9. Uscător pentru cristale.

Celula de electroliză (fig. 1). În urma efectuării unui studiu comparativ pe bază de literatură asupra diferitelor tipuri de celule descrise și ținînd cont de datele experimentale obținute în laborator s-a ales pentru construirea prototipului industrial celula cilindrică verticală, redată schematic în literatură, căreia i s-au adus o serie de modificări constructive.

Celula constă dintr-un corp cilindric din tablă de fier (*1*) de 10 mm, avînd diametrul de 800 mm și înălțimea de 1 020 mm. Celula este așezată pe trei izolatori ceramici (*2*) ; la partea de sus a fost căptușită cu ebonită. Prin capacul celulei (*3*) pătrund în interiorul celulei 24 electrozi de grafit (*4*) cu diametrul de 50 mm, izolați de partea metalică a capacului prin bucșe de ebonită (*5*). Electrozii sînt dispuși pe o circonferință concentric cu peretele celulei. La partea de jos distanța dintre electrozi și fundul celulei este astfel calculată încît să permită eventual o cristafizare a cloratului din electrolit, fără ca nivelul cristalelor să ajungă pînă la electrozi. Capetele electrozilor deasupra capacului sînt strînse prin inele de cupru care se leagă la șina anodică de cupru, (*6*) așezată deasupra capacului. Șina catodică (*7*) este sudată de peretele exterior al celulei. Fixarea capacului pe celulă se face etanș prin strîngere cu buloane de flanșa orizontală de la partea de sus a

celulei. În interior se găseşte o serpentină de răcire (7) din ţeavă de plumb concentrică cu electrozii; serpentina conectată şi ea la catod, poate servi după necesitate la răcirea sau la încălzirea electrolitului din celulă. Distanţa dintre anozi

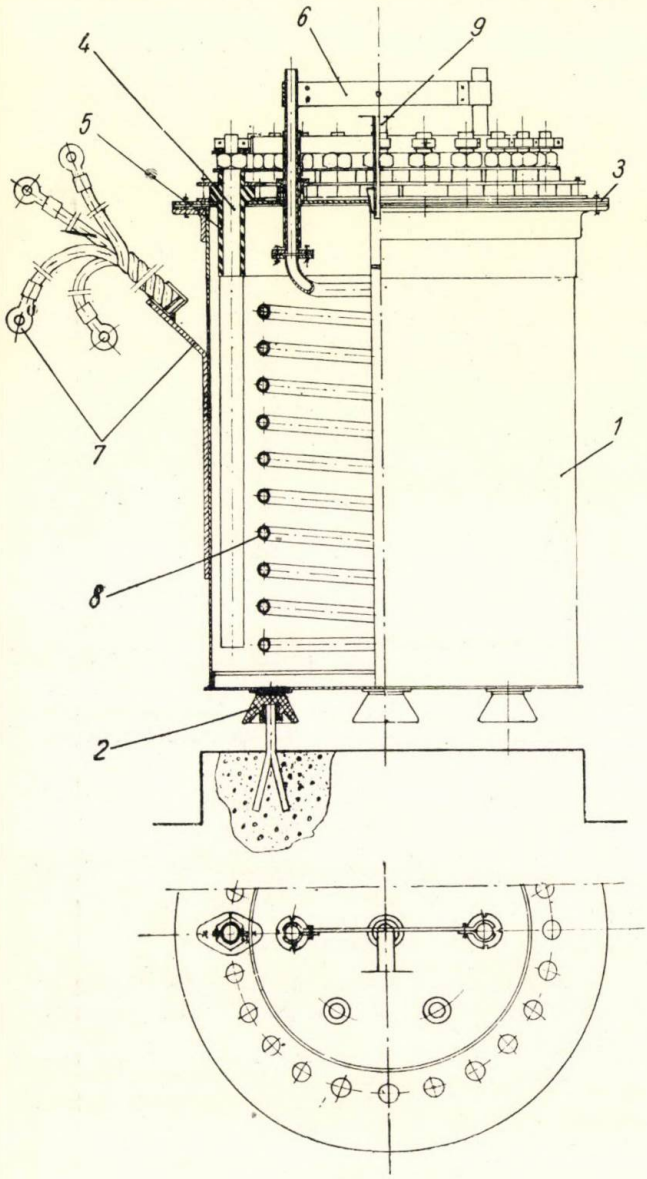


Fig. 1.

şi cei doi catozi (perete şi serpentină) este de 25 mm. Volumul soluţiei, ţinînd cont de faptul că la partea superioară a celulei se lasă liber un spaţiu cu înălţimea de circa 100 mm pentru acumularea gazelor, este de 500 litri.

Suprafaţa catodică efectivă în lucru este de 380 dm^2, iar cea anodică (la dimensiunile iniţiale ale anozilor) de 230 dm^2. Densitatea de lucru anodică prevăzută în literatură şi rezultată din procesul tehnologic de laborator fiind cuprinsă între 3—5 A/dm^2, celula poate prelua o sarcină de curent de 700—1 150 A.

Alimentarea cu saramură se face printr-un ştuţ (*9*) aşezat central în capacul celulei, iar evacuarea printr-un ştuţ (*10*) aşezat lateral la partea de jos a peretelui cilindric. Capacul celulei mai este prevăzut cu o ţeavă pentru evacuarea gazelor, manometru şi termometru; lateral, paralel cu peretele celulei, este fixat un tub de nivel din sticlă.

Staţia pilot a funcţionat cu următoarele variante ale procesului tehnologic:

a) Obţinerea directă a $KClO_3$ prin electroliza KCl;
b) Obţinerea directă a $NaClO_3$ prin electroliza NOCl;
c) Obţinerea $KClO_3$ prin conversie din $NaClO_3$ + KCl.

a) Obţinerea $KClO_3$ *prin electroliza* KCl

S-a lucrat cu o soluţie de silvină (de compoziţie: 94,3 % KCl, 2,53 % NaCl, 0,47 % Ca^{2+}, 0,1 % Mg^{2+}, 1,44 % SO_4^{2-}) nepurificată. Dizolvarea s-a efectuat la 60°. În vasul de dizolvare s-au adăugat cantităţile necesare de $K_2Cr_2O_7$ şi HCl.

Celula s-a alimentat cu saramură caldă, temperatura în timpul funcţionării s-a menţinut practic constantă prin efect Joule. Compoziţia electrolitului s-a urmărit analitic din oră în oră. Pe măsura scăderii concentraţiei de KCl în electrolit, s-a adăugat odată la 8 ore KCl solidă prin ştuţul de alimentare. Prin adăugări de HCl diluat s-a menţinut *p*H-ul electrolizei între 5,6—6,9.

S-a constatat că nu este avantajoasă o ridicare a concentraţiei $KClO_3$ în electrolit peste 240 g/l, deoarece la concentraţii mai mari începe o cristalizare rapidă a soluţiei în celulă.

Soluţia din celulă, după ce se lasă să decanteze la cald, trece în vasul fierbător unde prin menţinere timp de cîteva ore la 100° se distrug hipocloriţii. De aici soluţia trece la

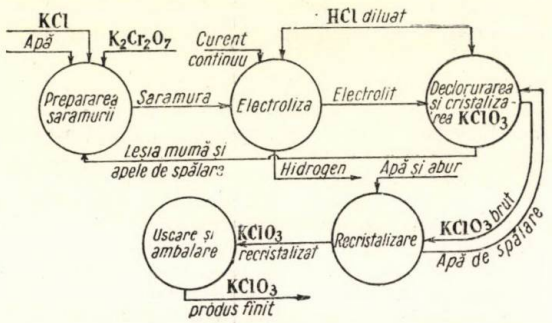


Fig. 2. Schema producerii $KClO_3$ prin electroliza soluţiei de KCl

cristalizare. Prin răcire la temperatura ambiantă $KClO_3$ cristalizează, în soluţie mai rămînînd 15—20 g/l $KClO_3$; leşia rămasă se recirculă, servind la dizolvarea unei noi cantităţi de KCl.

Datele de funcţionare ale pilotului sînt redate în tabela 1, iar schema tehnologică — în fig. 2.

b) Obţinerea $NaClO_3$ *prin electorliza* NaCl.

S-a lucrat cu o soluţie de sare industrială (98,7 % NaCl) şi fără purificarea saramurii. Procesul decurge analog celui de mai sus, cu singura deosebire că $NaClO_3$ fiind mult mai solubil, evacuarea celulei s-a făcut după atingerea unei concentraţii de 280—295 g $NaClO_3$/l.

Prin concentrare în vasul fierbător se ridică concentraţia la 700 g $NaClO_3$/l; după răcire mai rămîn în leşie 380—410 g $NaClO_3$/l. Schema tehnologică este analoagă cu cea de mai sus, datele de fucţionare sînt date în tabela 1.

b) Obţinerea $KClO_3$ *prin conversie din* $NaClO_3$ + KCl

Prin electroliza unei soluţii de NaCl se obţine o leşie cu un conţinut de circa 300 g $NaClO_3$/l. După evacuarea electroli-

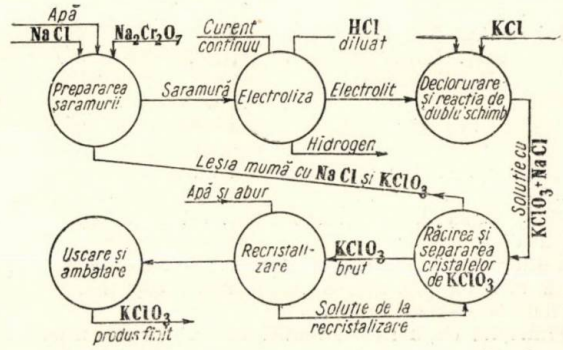


Fig. 3. Schema producerii $KClO_3$ prin electroliza soluţiei de NaCl şi reacţie de dublu schimb

Tabela 1

Date comparative asupra funcționării stației pilot față de literatură

Condiții de lucru	$NaClO_3$		$KClO_3$	
	Literatura	Pilot	Literatura	Pilot
1. Soluția inițială, g/l NaCl resp. KCl	250—300	288	240—250	242
2. Intensitatea curent/celulă A	1000—2000	950	1000—1500	950
3. Dens. curentul catodică, A/dm²	3—5	2,5	3—5	2,5
4. Dens. curent anodică, A/dm²	3—5	4,2	3—5	4,2
5. Concentrația curent., A/l	1—6	1,8	1—6	1,8
6. Tensiunea, V	3,5—5	3,8	3,5 —5	3,8
7. Temperatura, °C	40—50	52	40—50	52
8. Adaos de $K_2Cr_2O_7$, g/l	4—12	2	pînă la 12	2
9. *p*H	6—7	6,5—7	6—7	6,5—7
10. Soluția finală, g/l	500—700 g $NaClO_3$/l 120g NaCl/l	553 g $NaClO_3$/ 122 g NaCl/l 0,36 g NaOCl/l	150—200 g KCl/l	220 g$KClO_3$/l 128 g KCl/l
11. Randament de curent, %	80—92	90	82—90	88
12. Consum de energie, kWh/kg	7—8	7,1	6—7	6,0
13. Productivitatea celulei, kg/24 ore	—	12,6	—	14,8

Compoziția cloratului de potasiu după prima recristalizare

conform STAS 902—50

Tabela 2

Compoziția, %	Lot. I	Lot. II	Lot. III	Lot. IV	Lot. V
1. Clorat de potasiu	99,6	99,16	99,74	99,55	99,54
2. Insolubile	0,16	0,2	0,05	0,27	0,27
3. Cloruri	0,06	0,07	0,13	0,1	0,06
4. Sulfați	urme	urme	urme	urme	urme
5. Azotați	„	„	„	„	„
6. Bromați	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă
7. Hipocloriți	urme	urme	urme	urme	urme
8. Calciu	„	„	„	„	„
9. Arsen	0,14	0,04	0,002	0,003	0,005
10. Subst. organice insol. în apă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă
11. Umiditate	„	„	„	„	„
12. Reacția față de turnesol	neutră	neutră	neutră	neutră	neutră

tului din celulă se efectuează conversia prin adăugarea la cald (60°) a cantității corespunzătoare de KCl; în leșie mai rămîn circa 65 g $KClO_3$/l.

Prin adăugarea unui exces de KCl se poate reduce cantitatea de $KClO_3$ din soluție.

Schema tehnologică a procesului este redată în fig. 3.

Caracterizarea produsului finit. Cristalele de clorat după cristalizare din leșia mumă mai au o nuanță gălbuie, datorită impurificării cu bicromat. După dizolvare și recristalizare, cristalele separate pe filtru sînt incolore, bicromatul rămînînd în soluție.

Analizele unor loturi după prima recristalizare sînt date în tabela 2.

Comparativ cu STAS pentru cloratul de potasiu tehnic, cloratul de potasiu obținut în pilot după prima recristalizare este superior celui de calitatea II-a și chiar celui de calitatea I-a, cu excepția procentului de insolubile, care este mai mare decît în STAS calitatea I-a.

În stația pilot nu s-a urmărit obținerea unui produs cu indicii superiori celui de mai sus. Probele efectuate în laborator cu cloratul tehnic obținut în pilot au arătat că după două recristalizări suplimentare puritatea cloraților obținuți se ridică pînă la 99,9 %, putîndu-se obține ușor un produs pur.

Analizele cloratului de sodiu se prezintă analog celor ale cloratului de potasiu. Conținutul de $NaClO_3$ după prima recristalizare variază între 99,3—99,8 %.

Observații asupra coroziunii

După cum s-a arătat mai sus, celula de electroliză este construită din tablă de fier; peretele celulei la partea superioară și capacul s-au căptușit inițial cu un strat de ebonită de circa 8 mm grosime, aderența căruia s-a dovedit însă nesatisfăcătoare, acesta desprinzîndu-se după circa 2 luni de funcționare; nu s-a făcut o nouă reebonitare, deoarece s-a constatat că fierul celulei rezistă satisfăcător.

În ceea ce privește rezitența fierului în condițiile de lucru descrise, trebuie menționat că atîta timp cît celula se găsește sub curent, fierul fiind protejat catodic, nu prezintă semne de coroziune. La ridicarea capacului imediat după oprirea curentului, suprafața de fier a pereților apare lucioasă, fără puncte de atac. În timpul opririlor celulei, pentru a evita corodarea acesteia, este necesar ca celula să fie imediat evacuată și bine spălată cu apă.

Restul instalației (toate piesele fiind confecționate din fier, cu excepția evaporatorului și a filtrelor nuce — din V2A) a rezistat normal la coroziune.

Uzura electrozilor

Pilotul a funcționat cu electrozi producție CARBOCHIM de tip siderurgic cu diametrul 50 și lungimea 1 100 mm. La partea superioară electrozii au fost prelucrați prin strunjire, pentru a putea fi îmbrăcați cu manșoane protectoare și izolante din ebonită.

Consumul de electrozi s-a determinat după 70 zile de funcționare discontinuă, timp în care au trecut prin celulă 1 232 000 Ah (la o sarcină de curet medie de 800 A și la o densitate de curent anodică medie de 3,5 A/dm²). După 70 zile de funcționare, diametrul electrozilor s-a redus la 41 mm. Greutatea specifică aparentă a electrozilor fiind de 1,6, s-a putut determina uzura în volume și în greutate pentru intervalul de timp de mai sus.

Tabela 3

Consumul de electrozi determinat după trecerea prin celulă a 1 232 000 Ah

Consum total electrozi			Uzura		
dm^3	kg	dm^3/1000 Ah	kg/1000 Ah	dm^3/t $KClO_3$	kg/t $KClO_3$
37	59,2	0,03	0,048	4	7

Consumul de electrozi indicat în literatură este de 4—8 kg/t (după Ullmann, vol. V pag. 539, ed. 1954) iar după Schreibmann („Fabricarea cloratului de potasiu", Moscova (1938) pag. 279) pînă la 10 kg/t. Uzura electrozilor raportată la Ah poate atinge după datele din literatură 0,06 kg/1 000 Ah.

Prin urmare, uzura electrozilor utilizaţi nu depăşeşte limitele prescrise de literatură. După datele lui K. Arndt, şi J. Fehse [1938] rezultă că un grad de grafitare de 75% este suficient pentru obţinerea unor electrozi de bună calitate pentru instalaţiile de clorat electrolitic. După aceiaşi autori, o mare importanţă practică o prezintă omogenitatea şi structura granulometrică grosolană a electrozilor. Acestea pot explica faptul că s-a obţinut o uzură în limitele prescrise de literatură utilizîndu-se electrozi siderurgici, care au o structură granulometrică pronunţată.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi

Consumurile specifice au fost calculate pe baza datelor experimentale medii obţinute în urma efectuării unui număr de 5 şarje $KClO_3$ şi 4 şarje $NaClO_3$.

Tabela 4

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi
(perioada ianuarie — mai 1956)

Materii prime şi utilităţi	Pentru 1 tonă $KClO_3$	Pentru 1 tonă $NaClO_3$
1. KCl 94,3%, resp. NaCl 98,7%, kg	650	580
2. Curent continuu, kWh	6000	7100
3. Curent alternativ pt. forţă, kWh	100	100
4. HCl calit. I, kg	14	15
5. $K_2Cr_2O_7$	1,5	1,7
6. Electrozi, kg	7	7
7. Apă m^3 (aprox.)	15	15
8. Abur, tone (aprox.)	1	1

Din studiul economic efectuat asupra rentabilităţii procedeului electrolitic în comparaţie cu procedeul chimic, rezultă că preţul de cost al 1 t $KClO_3$ produse electrolitic într-o instalaţie industrială apreciată pentru o producţie de 10 t/an, revin de circa trei ori mai ieftin decît al 1 t $KClO_3$ produse actualmente la combinatul chimic nr 2 prin procedeul Liebig.

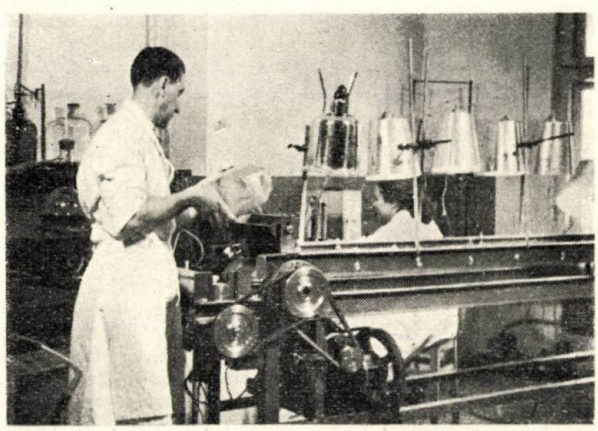
Din datele funcţionale ale staţiei pilot arătate mai sus comparate cu cele din literatură, rezultă că pilotul funcţionează în condiţii bune, atît în ceea ce priveşte randamentul de curent cît şi în privinţa consumurilor de materii prime şi auxiliare. Electrozii indigeni s-au comportat de asemenea satisfăcător. Celula de electroliză s-a dovedit a fi adecuată din punct de vedere constructiv, putînd servi ca prototip pentru o instalaţie industrială.

Pentru ţara noastră, procedeul propus prezintă marele avantaj de a nu consuma clor.

La efectuarea lucrării de mai sus au colaborat tovarăşii: ing. A. Teodoru, proiectantul celulei prototip industrial şi colectivul de experimentare al staţiei pilot: ing. V. Ciurea, ing. A. Florescu şi L. Cristescu, cărora le mulţumim pe această cale pentru aportul adus şi spiritul de colaborare de care au dat dovadă.

Bibliografie

[1] *Homiacov V. G., Maşovef, V. P., Cuzmin L. L.*: Tehnologia industriilor electrochimice, Moscova, 1949.
[2] *Baleev A. V., Schreibmann S.*: Coroziunea aparatelor la prepararea cloratului de potasiu şi a celui de sodiu, Kali-6 nr. 2, 1937, pag. 20—23.
[3] *Ilinski V. P.*: Producerea cloraţilor în U.R.S.S., Moscova 1923.
[4] *Katzer I. S., Socolov P. I.*: Prepararea electrolitică a cloratului de sodiu şi a celui de potasiu, Jurnal Prikl. Himii nr. 4. 1931, pag. 544—566.
[5] *Katzer I. S., Socolov P. I.*: Noutăţi în domeniul obţinerii electrolitice a cloraţilor, Jurn. Himicescoi Promîşl., 1932, nr. 1, pag. 42—51.
[6] *Schreibmann S.*: Prepararea cloratului de potasiu şi a altor cloraţi, Moscova 1938.
[7] *Volfcovici, Egorov A. P., Epstein B. A.*: Chimie Tehnologică generală, Moscova 1953.
[8] *Koehler V. A.*: Principii şi aplicaţii de electrochimie, vol. II. Londra 1950.
[9] *Mantell C. L.*: Electrochimie industrială, Londra 1950.
[10] *Millazo G.*: Electrochimie, Roma 1947.
[11] *Rogozinski T.*: Problemele actuale ale industriei clorului, Przemysl Chemiczny nr. 11, 1954, pag. 555—559



Aspecte din laboratoarele ICECHIM

METODA DE PURIFICARE A PIROLUZITEI NATURALE

Ing. O. CREANGĂ

ROLUL de depolarizant catodic în elementele galvanice de tip Leclanché îl joacă bioxidul de mangan (MnO_2). Majoritatea rețetelor recomandă un amestec de circa 85 % piroluzită naturală cu 5—15 % piroluzită artificială (Kunstbraustein). Piroluzita naturală trebuie să fie de calitate superioară cu minimum 80 % MnO_2 și foarte adesea se folosește în ultimul timp piroluzită naturală purificată sau activată prin procedee chimice. Un procedeu cunoscut de activare a piroluzitei este procedeul G.A.P. al inginerului S. S. Marcov, lucrare pentru care i s-a decernat autorului premiul Lenin.

Procedeul constă în următoarele operațiuni:

Calcinarea piroluzitei naturale

Piroluzita naturală de cea mai bună calitate (cea de Ceatursk Kankas) se calcinează la circa 800°C în atmosferă oxidantă. La această temperatură, oxizii de mangan trec la forma Mn_2O_3 care este parțial solubil în soluție de H_2SO_4.

Solubilizarea minereului prăjit

Minereul calcinat se supune unei operațiuni de dizolvare cu o soluție diluată de H_2SO_4.

Reacția ce are loc este următoarea:

$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 = MnO_2 + MnSO_4 + H_2O.$$

După cum se vede se formează MnO_2 care rămîne ca precipitat precum și o soluție de $MnSO_4$ care poate fi întrebuințat ca atare în diverse scopuri.

Filtrarea pulpei rezultate

Soluția se decantează, apoi se filtrează și se spală pînă la dispariția ionului SO_4^{2-}. În acest fel se obține un MnO_2 foarte activ, însă aceasta reprezintă numai 50 % din cantitatea totală de mangan.

Acest procedeu este aplicabil numai pentru minereuri bogate căci se vede că prin această operațiune produsul se îmbogățește în materiale sterile și dăunătoare care nu sînt solubile în H_2SO_4. Din această categorie fac parte SiO_2 și Fe_2O_3. Fe_2O_3 este insolubil după calcinare. În felul acesta vom face ca produsul rezultat să aibă o cantitate de impurități aproape dublă decît materia primă. Minereul sovietic se pretează acestei metode deoarece U.R.S.S. dispune de cele mai bogate zăcăminte de mangan fiind în același timp superioare calitativ chiar și celor din Java. Ocurența unui minereu de Kankas cu 90—92 % MnO_2 și cu sub 1 % Fe este un lucru obișnuit. Cum însă minereurile noastre sînt foarte impure trebuia găsită o altă metodă care să le corespundă din punct de vedere chimic și mineralogic: literatura recomandă calcinare la circa 300°C a minereului cu circa 2 % hidroxid alcalin în autoclavă la cîteva atmosfere.

Alte metode se bazează pe tratarea minereului cu săruri de amoniu.

Principiul metodei noastre

Piroluzita naturală conține oxizi de mangan în care predomină piroluzita (MnO_2), oxizi de fier, bioxid de siliciu, Al_2O_3 și cantități mici de $CaO—Mn_2O$ și K_2O. Prin tratarea minereului fin măcinat (circa 900 ochiuri/cm²) cu o soluție diluată de H_2SO_4 se obține o dizolvare parțială a componenților fără a se dizolva în mod sensibil MnO_2.

Reacțiile principale sînt următoarele:

1. $Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ (reacția parțială)
2. $FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O$
3. $Mn_2O_3 + H_2SO_4 = MnO_2 + MnSO_4 + H_2O$
4. $MnO + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O$
5. $Al_2O_3 + H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$
6. $CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O.$

După cum se vede MnO_2 nu este atacat, deci reziduul se va îmbogăți în MnO_2 precum și în SiO_2 care este insolubil. SiO_2 nu are o acțiune dăunătoare însă va fi un balast care va scădea procentul de MnO_2.

Se observă că prin atacul chimic afară de îmbogățirea în MnO_2 se obține și o „activare" a structurii reticulare cristaline deoarece piroluzita purificată după acest procedeu este net superioară chiar piroluzitei naturale de import, care are sub 1 % fier cu toate că cea indigenă sursa A chiar după activare conține circa 5 % Fe.

Încercările făcute în laborator au urmărit să determine concentrația optimă de H_2SO_4 precum și temperatura optimă de lucru.

S-a lucrat la o concentrație între 40 și 10 % H_2SO_4 și la temperatura de la 25 la 190°C.

Se observă că concentrațiile mici sînt mai favorabile procesului de activare chiar dacă fierul se elimină procentual mai puțin. Probabil că un atac prea violent strică structura reticulară adecvată procesului de depolarizare.

S-a stabilit că temperatura optimă este în jurul lui 60°C și concentrația optimă de H_2SO_4 este 10—20 %. Timpul de atac 4 ore.

Prin încercările ce se vor efectua în instalația industrială putem conta pe o reducere a timpului de atac. S-a lucrat cu un minereu din sursa A ce era măcinat la granulația specifică Electrobanat. Proba trimisă a fost în greutate de 2 000 kg care s-a consumat la șarja industrială.

Analiza chimică a minereului a fost:

22 % Fe_2O_3
4,5 % SiO_2
46 % Mn

După cum se vede minereul este superior minereului comun și fabrica Electrobanat afirmă că întreprinderea minieră le furnizează numai minereu A de această calitate, în consecință baza de materii prime ar fi asigurată.

Analiza granulometrică este următoarea:

4900	ochiuri/cm²	100 g	22 %
2500	„	130 g	29 %
900	„	85 g	19 %
240	„	162 g	30 %
		450 g	100 %

prin sita de 10 000 nu a trecut nimic.

Din încercările făcute și din probele practice de la fabrica „Electrobanat" putem afirma că o granulație mai mare de 3 600 ochiuri este dăunătoare, deci recomandăm ca granulația să nu depășească această cifră.

De pildă probele care au fost activate și apoi mojarate au fost mai slabe chiar decît minereul netratat, pe cînd probele activate la care aciditatea a fost înlăturată prin levigație cînd s-a mai antrenat o parte din minereul fin, au dat rezultate mai bune decît cele filtrate. Acest lucru se observă și la proba industrială care a fost spălată prin decantări repetate cînd s-au pierdut prin antrenare cu apă porțiuni din particulele fine de MnO_2.

Minereul are o culoare brună, este greu, avînd o densitate de 4,9 în bulgări şi circa 3 în praf. Nu face efervescenţă cu acid clorhidric sau sulfuric şi are proprietatea de a adera puternic pe piele, haine etc, murdărindu-le.

Atacul cu soluţie de H_2SO_4

Vom descrie dintr-odată metoda pe care o recomandăm şi nu mai pomenim încercările preliminare. Într-un vas plumbuit prevăzut cu agitare se pune o soluţie de H_2SO_4 de circa 15% în care se adaugă cu încetul piroluzită măcinată la granulaţia amintită. Reacţia este foarte slab exotermă, deci temperatura va rămîne practic constantă. Dacă soluţia provine din apă amestecată cu H_2SO_4 aceasta va fi caldă (aşa cum s-a făcut încercarea industrială de la combinatul chimic nr. 2) la circa 50°C. În tot acest timp se agită pentru a nu se depune pe pereţi sau fund. Este bine să menţinem temperatura la circa 50...60°C cu ajutorul unei serpentine de încălzire sau cu abur direct cu toate că se diluiază puţin soluţia. La un volum soluţie se adaugă 1/3 vol solid. La un vas de reacţie de circa 4,5 m^3 din care 0,1 m^3 este volumul de siguranţă, se pun 3 m^3 soluţie şi 1 m^3 minereu (adică 3 tone minereu, reacţia durînd 4 ore, adică cu un singur reactor de 4,5 m^3 se pot prelucra în 24 ore cel puţin 10 tone minereu. După cele 4 ore se lasă să se decanteze circa 1/2 h şi se scurge soluţia limpede care va putea fi utilizată la fabricarea sulfatului de mangan sau eventual, se va mai întrebuinţa la o nouă şarjă dacă vrem să lucrăm după principiul contracurentului servind apoi tot la obţinerea $MnSO_4$. Pulpa îngroşată se supune operaţiei de spălare pe care recomandăm să se facă în sistem de levigaţie continuă în aparate de gen clasor.

În timpul reacţiei minereul pierde din greutate circa 15% care este format din oxizi de fier în cea mai mare parte oxizi inferiori de mangan şi puţin MnO_2 care s-a dizolvat mai mult.

Datorită reacţiei de oxido-reducere :

$$MnO_2 + H_2SO_4 + 2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + H_2O$$

decît atacului direct cu H_2SO_4.

Dăm mai jos analize ale unor probe de piroluzită purificată în diferite condiţii :

Proba nr.	SiO_2	Fe_2O_3	Mn	MnO_2 activ	
1	5,58	3,98	51,58	81,34	
2	4,95	4,36	46,27	68,46	
3	4,87	9,37	48,04	73,04	
4	4,98	7,08	49,66	74,30	
5	2,98	3,63	48,41	60,94	(tratat şi cu NaOH)
6	3,73	5,74	51,35	70,91	

Analizele sînt făcute la 30.X.1955 de către Sectorul analitic ICECHIM. Rezultatele nu sînt prea concludente, în orice caz se vede o scădere a procentului de fier şi o creştere în MnO_2. Proba cea mai evidentă este însă proba practică care se execută la fabrica „Electrobanat" prin confecţionarea unui număr de baterii şi descărcarea lor prin rezistenţa standard.

Spălarea precipitatului

Precipitatul a cărui analiză a fost dată (1—6) se spală bine cu apă lipsită de duritate. Acest lucru merge foarte greu pe Nutsche, căci se îmbîcseşte filtrul. După aprecierea noastră este nevoie cam de 30 ori mai multă apă în greutate faţă de minereu, adică la o tonă minereu circa 30 tone apă. Recomandăm spălarea în stare de suspensie.

Urmează apoi :

Uscarea la 100...110°C după care *o zdrobire* pentru a-i fărîma cocoloaşele, apoi ambalarea.

În tot parcursul procesului tehnologic se va evita contactul cu fierul.

Minereul purificat are o culoare neagră cu reflexe albăstrui, este fluid şi mai puţin prăfos ca minereul iniţial măcinat.

Probele comparative făcute cu şarja industrială din care s-au confecţionat circa 100 000 elemente galvanice au arătat că piroluzita tratată după metoda ICECHIM a dat baterii cu o durată de 300′ faţă de 240′ cu minereu import (cu sub 1% Fe) 180′ minereu sursa *A* şi 150′ minereu sursa *B*, avînd o capacitate în Ah de 0,8 faţă de 0,62 cel de import, 0,45 sursa *A* şi 0,38 sursa *B*. Stasul prevede 180′ şi 0,6 A/h. Reţeta după care s-au făcut bateriile a fost :

83 kg MnO_2
13 „ grafit
3 „ negru de acetilenă
9 „ NH_4Cl
(reţeta Electrobanat)

Măsuri de protecţia muncii

Materia primă care se utilizează este formată din compuşi de mangan care după datele din literatură dau intoxicaţii ce se manifestă prin tulburări ale vorbirii, amnezie, sterilitate. În ţara noastră nu s-a observat încă nici un caz de acest gen, nici la exploatări unde oamenii lucrează în galerii închise în praf de minereu şi nici la furnalul de feromangan unde se degajă vapori de mangan. Totuşi trebuie să se prevadă ca instalaţia să aibă ventilaţie suficientă, mai ales la moară.

Utilizîndu-se soluţii de H_2SO_4 diluat, muncitorii vor avea cisme de cauciuc, ochelari de protecţie, precum şi şorţ şi mănuşi, numai cînd manipulează la reactor sau este pericol de stropire. În loc de salopete de bumbac vor purta haine de lînă.

Probleme de coroziune

Lucrîndu-se cu soluţii diluate de H_2SO_4 nu se iau măsuri cu totul speciale, ci se va face aparatură din plumb sau material antiacid, beton, cărămidă. Vasul spălător este făcut din fier plumbuit sau chiar lemn smolit. Filtrele de asemenea trebuie căptuşite cu plumb.

Condiţii de conservare, transport, ambalaj

Ambalarea se face în lăzi de lemn de 50 kg, iar transportul în vagoane închise, de asemenea depozitarea trebuie făcută în magazii acoperite pentru a feri materialul de ploi şi alte intemperii.

Produsul realizat de ICECHIM depăşeşte produsele străine în ceea ce priveşte durata de descărcare a bateriei făcînd ca aceasta să aibă o durată de 300 minute faţă de 180 minute, cît se realizează în mod curent cu minereuri indigene.

Avînd în vedere calitatea excepţională a piroluzitei rezultate şi preţul ei care este cu mult sub cel al minereului de import, este uşor de înţeles că fabricaţia acesteia va aduce mari avantaje economice.

Prezenta lucrare a fost întocmită de ing. *O. Creangă* — ICECHIM în colaborare cu colectivul Fabricei „Electrobanat" şi colectivul fabricii chimice nr. 14 unde a şi început fabricarea acestui produs la scară industrială.

Bibliografie

[1] *Marx Peter* : Chemical Abstracts, 1948, 535 c (referat după U.S. Bur. Mines Inform. nr. 7464, 9, *1948*.
[2] *Nicolas G.* : Chemical Abstracts, 1948, 536 c (referat după C. A. 26, 5, 263).
[3] *Nicolas G.* : Chem. Zentrallblatt, 1923, II—3134 (referat după Trans. Electroch.) Soc. 1932, 62.
[4] *Homeacov V., Maşoveţ C. P., Cuzmin G. Z.* : Tehnologia Ind. Electrochimice, Moscova, Goshimizdat, 1949, 676, pag. 402—404.
[5] *** Chemie et Industrie 1932, pag. 1093.713 U.P. *Ilyinski* et *Lapine N. P.*, : Priklad J. Him. 1932, T. 4, nr. 6, pag. 714—757.
[6] *Kameyana N.* şi *Jida H.* : Chem. Zentrallblatt, 1933, I. 652 (referat după J. Soc. Ind. Japan 1932).
[7] *Sicondus* şi *Holaker* : H. Electroch. 1911, 17, 87.
[8] *Geloso M.* şi *Melle, Rouillard C.* : Boul. Soc. Chim. de France Memoires, 1936, 2221.
[9] *Matsuno Skiro* : Chemical Abstracts, 1949, 16638 (referat după J. Soc. Chem. Ind. Japan 1941).
[10] *Katto Jagoro* şi *Matuhasi T.* : Chem. Zentrallblatt, 1935, I, 1130.
[11] *Geloso M.* et *Dubois P.* : C.F. 1929, 189, 296.
[12] *Geloso M.* : Boul. Soc. Chim. 1925, 37, 641.

APLICAREA ELECTROPOLIZĂRII ŞI A PLUMBUIRII ELECTROLITICE PENTRU PROTECŢIA UNOR UTILAJE CHIMICE

Ing. VIORICA CRAIU

Polizarea electrochimică

În ultimii ani s-a acordat o atenţie deosebită studierii şi aplicării practice a lustruirii metalelor şi aliajelor pe cale electrochimică.

Polizarea electrolitică are un domeniu vast şi variat de aplicare. Astfel se obişnuieşte să se lustruiască instrumente medicale, diferite piese de precizie şi oglinzi metalice.

În cazul oglinzilor metalice polizarea se face fie pentru a pune în evidenţă structura metalului sau aliajului pentru cercetări metalografice, fie pentru a mări rezistenţa lui la coroziune, fie pentru oglinzi metalice propriu zise.

În afară de aplicaţiile enumerate şi de altele nemenţionate, lustruirea electrolitică îşi găseşte o aplicaţie importantă la lustruirea diverselor aparate folosite în industria chimică. O astfel de aplicare găsită recent de noi constă în lustruirea aparatelor pentru polimerizarea clorurei de vinil în emulsie. În vase nepolizate, polimerul format aderă puternic la pereţii reactoarelor, împiedecînd transferul caloric şi micşorînd volumul util al aparatelor.

Am presupus că suprafeţele lucii nu favorizează aderenţa policlorurei de vinil la pereţii reactoarelor. Pentru aceasta am făcut o serie de încercări pe eşantioane lustruite mecanic. Cantitatea de policlorură de vinil aderată la pereţi era mai mică decît în cazul suprafeţelor nelustruite. Făcînd alte încercări cu eşantioane V2A lustruite electrochimic, depunerile erau şi mai mici decît în cazul lustruirii mecanice. În urma acestor rezultate am trecut la lustruirea aparatelor de circa 1 000 l, în care se face polimerizarea clorurei de vinil. Rezultatele obţinute au fost satisfăcătoare. Astfel, un reactor se curăţă la 2—3 luni faţă de 5—6 zile cum se întîmplă în cazul autoclavelor nelustruite. Catalizatorul folosit are o viabilitate mai mare, reacţia decurge mai bine şi mai repede. Polizarea electrolitică permite astfel o ridicare a productivităţii instalaţiei.

Aceiaşi aplicaţie şi-a găsit lustruirea electrolitică şi la aparatele folosite în procesul tehnologic al polietenei.

Pe baza cercetărilor de laborator efectuate, s-a putut trece la polizare în condiţii industriale prelucrîndu-se suprafeţe mari de ordinul 1—3 m² şi a pieselor de forme complexe (autoclave, agitatoare, etc).

Modul de lucru

a) Operaţii preliminare. Autoclavele au fost decapate cu HCl tehnic 10%, la rece, timp de 5′, după care au fost spălate cu apă curgătoare şi apoi degresate cu Na_2CO_3. Pentru îndepărtarea soluţiei alcaline au fost spălate cu multă apă.

b) Confecţionarea electrozilor (catozilor).

Catozii au fost confecţionaţi din tablă de plumb. Pentru stabilirea formei optime a catozilor s-au făcut mai multe încercări cu piese de dimensiuni reduse, avînd forma autoclavelor industriale. S-a constatat că este necesar ca suprafaţa care se polizează (anodul) să fie cu pereţii aşezaţi pe cît se poate paralel faţă de catod.

În consecinţă s-a confecţionat un catod din tablă de plumb, avînd forma identică cu a autoclavelor, dar diametrul mai mic cu 100 mm. (Capacitatea autoclavelor fiind : cele verticale 800 l, cele orizontale 1 500 l.) Catozi de formă adecvată au fost confecţionaţi şi pentru agitatoare şi capace.

c) Regimul de polizare. Încercările au fost efectuate cu electrolitul care s-a dovedit a fi optim, pe baza încercărilor de laborator şi care conţine $H_3PO_4—H_2SO_4—CrO_3$.

Acest electrolit s-a preparat în felul următor :

— s-a turnat în baie acid fosforic în apă, apoi s-a adăugat în porţiuni mici acid sulfuric concentrat. În soluţia preparată s-a adăugat anhidridă cromică fin măcinată şi apoi s-a încălzi electrolitul şi s-a agitat pînă la completa dizolvare a anhidridei cromice. Durata de lucru a variat în funcţie de calitatea suprafeţei de polizat.

După întreruperea curentului, se scoteau catozii din soluţie, apoi se evacua electrolitul din vasul anod şi se spăla cu multă apă curgătoare, se neutralizau eventualele urme de acid cu o soluţie de carbonat de sodiu şi se efectua încă o spălare.

În urma tuturor cercetărilor efectuate a rezultat că polizarea electrolitică poate fi aplicată cu succes la piesele industriale din oţel inoxidabil a căror polizare mecanică este dificil de realizat.

Regimul de lucru indicat mai sus este valabil pentru cazul oţelurilor inoxidabile ; factorul care trebuie variat de la caz la caz este forma şi aşezarea electrozilor. În această privinţă se pot da următoarele precizări :

— Pentru obţinerea unei suprafeţe lucioase este necesar ca poziţia pieselor să fie astfel, încît să faciliteze degajarea gazelor formate la anod.

— Trebuie să atragem atenţia că în dreptul nivelului electrolitului se obţine întotdeauna o fîşie îngustă nepolizată, care este datorită mişcării electrolitului în această zonă, mişcare provocată în cea mai mare măsură de degajarea gazelor.

— Distanţa dintre electrozi în cazul pieselor mari, 4—5 cm.

— Electroliţii întrebuinţaţi pentru polizare se epuizează mai repede sau mai încet, în funcţie de densitatea de curent, temperatura de lucru, durata de menţinere a pieselor în baie. În general electrolitul trebuie să fie înlocuit după trecerea a 200—230 kW h/l soluţie. Problema regenerării electrolitului pe bază de $H_3PO_4—H_2SO_4—CrO_3$ se găseşte descrisă în literatură.

N. P. Fedotiev şi E. J. Crublova [4] indică metodele aplicate în U.R.S.S. pentru regenerarea acestor electroliţi.

Plumbuirea electrochimică

Pentru o folosire cît mai raţională a metalelor din care se execută aparatura chimică s-a recurs la o serie de procedee.

Deoarece metalul cel mai accesibil pentru executarea aparaturii chimice este fierul, care nu rezistă însă în toate cazurile la acţiunea variatelor substanţe chimice organice şi anorganice, se pune problema protejării acestuia. Metodele şi materialele de protecţie împotriva coroziunii sînt diferite, depinzînd de agentul corosiv şi de modul de funcţionare al aparaturii.

Există numeroase substanţe chimice care la diferite concentraţii, temperaturi şi presiuni atacă fierul, fiind însă neagresive faţă de plumb. Plumbul este metalul neferos cel mai frecvent folosit în industria chimică. El se foloseşte fie nealiat, fie aliat, pentru confecţionarea diferitelor utilaje ca : pompe, ventile, armături, aparate, etc.

Aparatele se confecţionează din tablă de Pb sau din Fe căptuşit cu tablă de Pb. În multe cazuri nu se poate folosi căptuşirea cu tablă de Pb, ca de exemplu : pentru aparatura care lucrează sub vid, aparate cu schimb caloric, centrifuge sau pompe centrifugale. În aceste scopuri se recomandă o plumbuire omogenă şi uniformă. Pentru plumbuirea omogenă propriu zisă există două metode :

a) Plumbuirea termică (la cald).

b) Plumbuirea electrochimică.

Plumbuirea termică omogenă s-a practicat cu mult înaintea plumbuirii prin depunere galvanică.

Metoda prezintă următoarele mari dezavantaje :

— Stratul nu este uniform și din această cauză nu poate servi la protecția pompelor sau centrifugelor.

— Operația este deosebit de greoaie și aproape imposibilă de realizat la aparatură mare sau prea mică.

— Vaporii de Pb fiind toxici, expun personalul ce execută operația de plumbuire la intoxicații cu plumb.

— Plumbul fiind aliat cu Sn, stabilitatea față de agenții chimici ai straturilor depuse este mult mai mică decît în cazul celor obținute pe cale galvanică.

— Din cauza formei, unele aparate nu se pot plumbui, ca de exemplu : plăcile filtrante nu pot fi plumbuite în găuri, sau schimbătoarele tubulare în țevi etc.

În pila plumb-fier, plumbul fiind catod, din punct de vedere electrochimic nu protejează fierul, totuși în strat fără pori, depunerile electrochimice de plumb pe fier sînt stabile la acțiunea diferitelor substanțe chimice (vaporii și soluțiile compușilor sulfului, H_2SO_4, soluții diluate de HCl).

Plumbuirea electrochimică este unica metodă aplicabilă pentru acele metale și aliaje care nu se pretează la plumbuire prin metoda la cald, ca de exemplu Al și fonta.

Un avantaj indiscutabil îl are metoda plumbuirii electrolitice în cazul acoperirilor relativ subțiri de ordinul unor sutimi de milimetru.

Datorită maleabilității plumbului, grosimea depunerilor depășește deobicei grosimile celorlalte depuneri galvanice, ating grosimi de 50—70 μ sau ajungînd pînă la 500 μ, în cazuri speciale la 1—1,5 mm.

O aplicație importantă a plumbuirii electrolitice a fost făcută la uzinele Dorogorislovesk în U.R.S.S. și anume plumbuirea electrolitică a țevilor din fier.

În afară de faptul că prin înlocuirea țevilor de plumb cu cele de fier plumbuite se realizează o importantă economie de timp, este de menționat că se obțin țevi de rezistență mecanică superioară. Astfel țevile de plumb cu pereți de 10 mm rezistă la o presiune pînă la 4 at, în timp ce țevile de Fe plumbuite de același diametru rezistă la 10 at. Țevile plumbuite montate în diferite instalații au rezistat bine la acțiunea corosivă a soluțiilor de H_2SO_4 de diferite concentrații și temperaturi.

Depunerea de Pb pe cale electrochimică se face direct pe oțel, fontă, cupru sau bronz, după ce acestea au fost în prealabil sablate și degresate.

Pentru prepararea electrolitului sînt folosite cu succes sărurile de plumb ale acidului tetrafluoboric, hexafluorsilicic, *p*-fenolsulfonic și percloric.

Sulfații și clorurile de Pb nu pot fi utilizați pentru prepararea electroliților din cauza solubilității lor reduse. Soluțiile de acetați și azotați sînt puțin utilizate deoarece plumbul precipită din ele sub formă de burete sau dendrite cu aderență slabă la suprafața catodului.

Rezultatele cele mai bune s-au obținut cu un electrolit, care conține tetrafluoborat de plumb.

Prepararea electrolitului

Într-un vas de Pb se toarnă cantitatea necesară de acid fluorhidric în care se adaugă în porțiuni mici acidul boric. Întrucît la această operație se produce o puternică încălzire, soluția se diluează cîte puțin cu apă, ceea ce contribuie la răcirea acestei soluții. Carbonatul de plumb se adaugă sub forma unui terci dens, amestecînd continuu soluția. După dizolvarea carbonatului soluția se lasă un timp oarecare pentru ca sulfatul de plumb format din H_2SO_4 existent ca impuritate în acid fluorhidric să decanteze. Apoi soluția se transvazează prin sifonare în vasul de electroliză, se adaugă cantitatea necesară de coloid (ce a fost fiert în apă și răcit), apoi se diluează pînă la concentrația necesară.

În cazul cînd se pune problema scurtării duratei eletrolizei, este necesară o densitate de curent mărită. Pentru a obține un depozit compact și aderent la aceste densități de curent, se impune mărirea concentrației plumbului în soluție.

Este necesar un exces de acid boric în electrolit. Acesta nu exercită o influență vizibilă asupra calității depozitului, dar contribuie la stabilitatea electrolitului și previne formarea fluorurii de plumb sub formă de nămol.

Mărirea temperaturii nu aduce ameliorări, ci dimpotrivă provoacă obținerea unor depozite cu granulație mare.

O aderență bună a acoperirilor cu plumb la metalul de bază, se obține numai după o prelucrare prin sablare a suprafeței.

În concluzie, plumbuirea electrolitică prezintă următoarele avantaje :

— uniformitatea stratului depus
— compactitate
— aderență
— obținerea unui strat de plumb pur
— elimină intoxicațiile cu plumb
— metoda este simplă și ușor de aplicat.

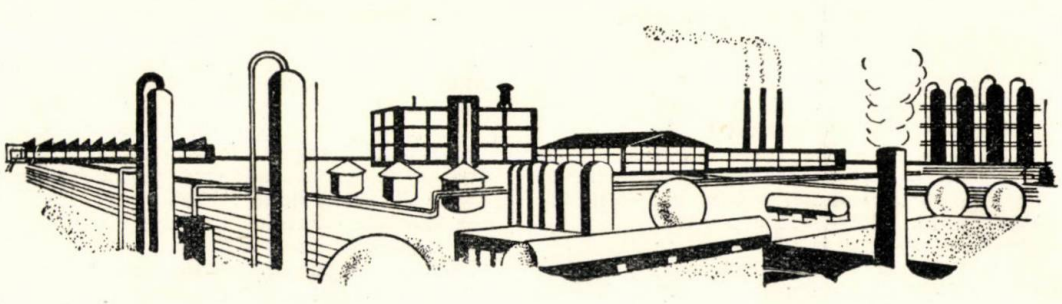
Datorită avantajelor enumerate mai sus, metoda de plumbuire electrochimică se poate extinde la : plumbuirea pompelor, centrifugelor, schimbătoare de căldură, aparate ce lucrează sub vid, laminate folosite în construcții metalice, ca poduri sau schelete metalice pentru utilaj chimic. Se pot plumbui cazane pentru a le proteja împotriva durității apei și chiar conducte, ventile și diferite piese de legătură.

Aplicînd metoda expusă mai sus, s-a plumbuit electrochimic un filtru-nuce din fier de la stația de polietenă, uzinele Icechim, obținîndu-se rezultate satisfăcătoare. Urmează a se plumbui un concentrator de H_2SO_4, care lucrează sub vid.

Față de numeroasele aplicații ale plumbuirii electrochimice a metalelor și de avantajele calitative și economice în raport cu plumbuirea termică, este recomandabil ca această metodă să fie extinsă în industria chimică.

Bibliografie

[1] *Lainer V. I.* : Polizarea și decaparea electrolitică a metalelor, Moscova 1947.
[2] *Jacquet P. A.* : Polizarea electrolitică a suprafețelor metalice, Paris 1948.
[3] *Borman H.* : Polizarea electrolitică a metalelor Prezegl. Techn. nr. 4, 1953.
[4] *Fedotiev N. P.* și *Crubloba E. G.* : Regenerarea electroliților din băile de polizare a oțelului. Jurn. Prikl. Him. nr. 2, 1954.
[5] *Bahvalov G. T.* și *Birkman L. M.* : Manual de galvanostegie, Moscova 1954.
[6] *Vainer I. V.* : Îndrumător asupra acoperirilor decorative și de protecție, Moscova 1951.
[7] *Lainer V. I.* și *Kudreavțev I. V.* : Bazele galvanostegiei, Moscova 1953.
[8] *Kadaner L. I.* : Cele mai noi realizări în domeniul galvanostegiei, Moscova 1951.



APARATURA EMAILATĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

Ing. L. SCHWARTZ și conf. ing. N. MENDELSOHN

Aparatele și instalațiile confecționate din fontă sau oțel, acoperite în interior cu un strat subțire de email sticlos, rezistent la acțiunea agenților corosivi, sînt cunoscute de mult în industria chimică.

Această aparatură s-a introdus în special în fabricațiile unde puritatea produsului preparat constituie o condiție primordială, (industria farmaceutică, alimentară, a culorilor de anilină, a cauciucului sintetic, etc).

Aparatura emailată se comportă bine la acțiunea acizilor organici și minerali de diferite concentrații. Fac excepție acidul fluorhidric și acidul fosforic concentrat fierbinte.

Gama pieselor incluse în acest domeniu este destul de variată. Luînd drept criteriu procesul chimic în cadrul căruia ele sînt utilizate, deosebim :

1. *Aparate pentru separarea fazelor lichide de cele solide,* (decantoare, filtre, cristalizoare, etc).
2. *Aparate pentru încălzire,* (autoclave, cuve de evaporare, etc).
3. *Schimbătoare de căldură* (răcitoare, condensatoare etc).
4. *Vase pentru depozitarea și transvazarea lichidelor* (rezervoare, cisterne, etc).
5. *Utilaj de laborator.*
6. *Instalații complexe din diferite piese emailate* (echipamentul de polimerizare în fabricarea cauciucului sintetic, etc)

Indiferent de utilizare însă, condițiile ce se impun unei aparaturi pentru a putea fi folosită în industria chimică, sînt în general următoarele :

— o cît mai mare rezistență față de agentul corosiv ;

— stabilitate termică bună, precum și rezistență la șoc termic ;

— rezistență mare la solicitări mecanice ;

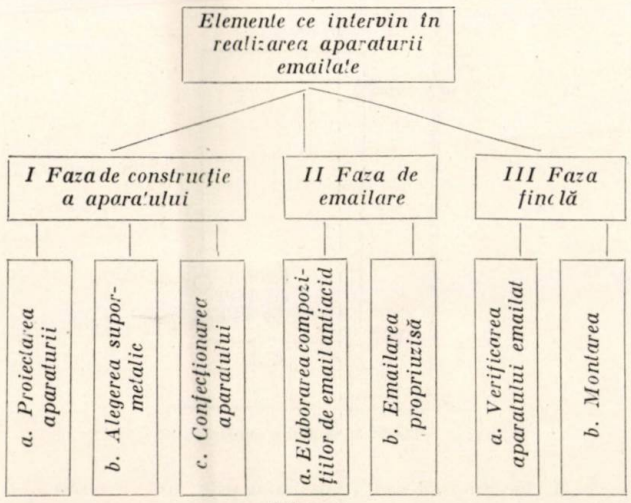
— lipsa oricărei influențe asupra produsului fabricat (toxică, odorantă, colorantă, etc) ;

— o ușoară posibilitate de întreținere ;

— indiferență electrolitică.

Realizarea unei asemenea aparaturi este condiționată de o serie de factori tehnici, a căror expunere constituie obiectul acestui referat.

Pentru o mai sistematică tratare propunem schema 1.



Schema 1.

Fiecare din aceste faze implicînd o mai amplă prezentare le vom examina succesiv.

I. Faza de construcție a aparatului

a) Proiectarea aparaturii emailate

Deplina reușită a operațiunii emailării depinde în mare parte de modul de proiectare a aparatului respectiv.

Practic, fiecare fel de aparat (reactor, filtru, monjus, etc) ridică probleme specifice de proiectare, dată fiind influența negativă pe care ar putea-o avea asupra reușitei emailării o proiectare necorespunzătoare.

Nu credem că ar fi cazul să dezvoltăm în cadrul acestei expuneri, experiența acumulată în cursul lucrărilor efectuate, privind totalitatea elementelor de proiectare. Ne limităm doar la unele principii generale.

Principii generale de proiectare

— Sînt preferate pentru emailare suprafețele de revoluție (cilindru, con, sferă).

— Aparatura emailată trebuie astfel proiectată încît să rezulte o construcție rigidă care să nu permită deformări care ar deteriora stratul de email. Din acest motiv la aparatele emailate de mai mari proporții, nu se prevăd pereți mai subțiri de 5 mm la oțel și de 10 mm la fontă.

— Trecerile de la o grosime la alta vor fi racordate, denivelarea făcîndu-se pe partea neemailată.

— Nu se admit colțuri sau muchii nerotunjite, razele de racordare fiind cît mai mari posibile.

— Nu se admit diferențe mari de grosimi a diverselor elemente ce compun aparatul (raportul maxim al pieselor învecinate, din punct de vedere al grosimei, este de 1 : 1,5—2.)

— Încălzirea sau răcirea aparaturii emailate se face prin manta amovibilă sau fixă.

— Tecile pentru termometru, țevile de sifonare, armăturile ce urmează a se emaila nu se sudează pe corpul sau capacul aparatului. Ele se fac exclusiv amovibile, sudate pe o flanșe ce se prinde apoi cu șuruburi pe flanșa unui stuț de pe capac sau corp, special prevăzut în acest scop.

— În cazul schimbătoarelor de căldură se va ține seama că la emailare coeficientul total de transfer caloric scade cu circa 20—50 %față de un aparat similar neemailat, în funcție de scopul căruia îi este destinat aparatul.

— Limitele de temperatură admise sînt de la —70°C pînă la 300°C. Limita maximă de presiune indicată este de 4 at pentru aparatura mare de fontă și 10 at pentru cea mică. În cazul aparaturei de oțel, literatura menționează 60 at.

— Volumul pieselor este condiționat de dimensiunile cuptoarelor de ardere ; ca limită superioară atinsă pînă în prezent literatura indică aparate cu un diametru de 3 m și lungimea de 7 m.

b) Alegerea suportului metalic

Calitatea suportului metalic constituie un element determinant pentru reușita operațiunii emailării ; să examinăm succesiv din acest punct de vedere fonta și tabla de oțel.

Fonta. Din punct de vedere al compoziției chimice, se recomandă în general următoarea fontă :

carbon total	3,2—3,6%
grafit	2,5—3,0%
siliciu	1,7—2,4%
sulf	0,08—0,1%
fosfor	0,5—0,7%
mangan	0,4—0,6%

Din punct de vedere metalografic se impune o fontă cu o structură perlitică sau perlito-feritică cu un conținut de circa 10 % ferită.

Tabla de oțel. Condițiile impuse tablei sînt în general următoarele :

— să conțină cît mai puține impurități,

— să nu prezinte incluziuni de oxizi,

— conținutul în carbon să se situeze între limitele 0,05—0,12 %.

Se preferă oțelul Siemens Martin.

Compoziţia chimică a unui oţel recomandat pentru emailare, este următoarea :

carbon	0,05 %
mangan	0,03 %
siliciu	urme
sulf	0,035 %
fosfor	0,005 %

c) Confecţionarea aparatului

Operaţiunea ulterioară a emailării impune anumite recomandări :

— Se vor utiliza pe cît posibil pentru aceeaşi piesă, materiale cu un punct de topire apropiat.

— Sudurile trebuie astfel dispuse încît să fie uşor abordabile unei perfecte execuţii şi şlefuiri ; nu se admit pori.

— Materialul de sudură trebuie să prezinte un conţinut în carbon mai mic de 0,12 %.

— După terminarea operaţiunilor de sudare şi şlefuire, piesa suferă o recoacere pentru eliminarea tensiunilor după care se face un control röntgenografic.

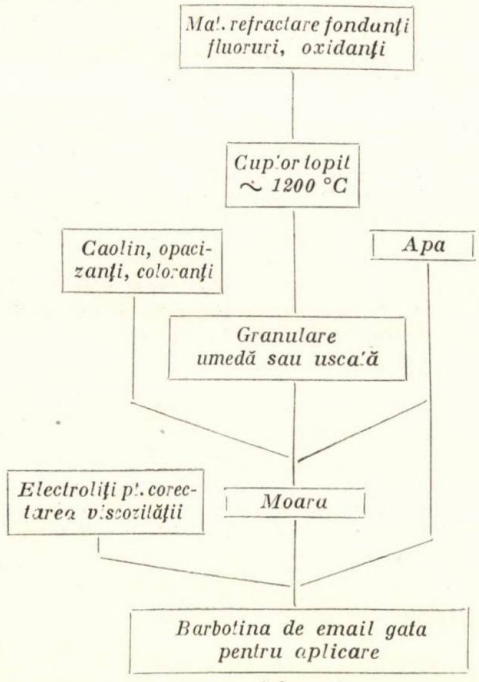
II. Faza de emailare

a) Elaborarea compoziţiilor de email antiacid

Emailul este o sticlă de joasă fuzibilitate aplicată pe metal. Din punct de vedere chimic el constituie un amestec de silicaţi, boraţi, aluminaţi şi fluoruri.

Materia primă utilizată este formată din cuarţ, feldspat, borax, carbonat de sodiu, fluoruri, etc.

Operaţiunile de preparare a unui email sînt redate în schema 2.



Schema 2.

Aşa numitul „email antiacid" are o compoziţie diferită de a emailului obişnuit. Considerat multă vreme un „secret de fabricaţie", emailul rezistent la acizi a ieşit astăzi din faza empirismului, existînd posibilitatea realizării unor compoziţii corespunzătoare pe baze ştiinţifice.

Principiile care stau la baza reţetelor elaborate de diversele firme producătoare sînt în linii mari, următoarele :

1. Conţinutul în SiO_2 să fie între limitele 60—69 %, în medie 65 %.

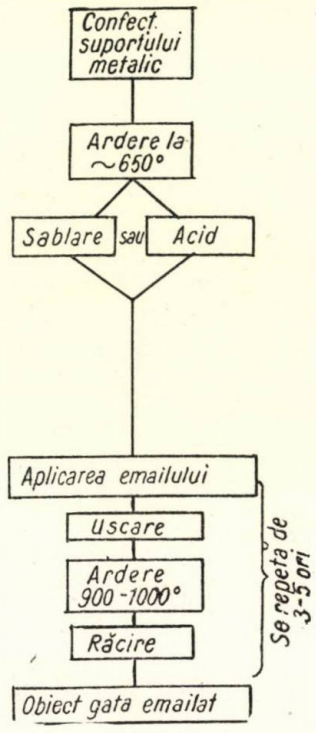
2. Pe lîngă oxizii alcalini (10—15 %) să fie incluşi atît oxizii alcalino-teroşi (5—6 %) cît şi Al_2O_3 (3—8 %).

3. Conţinutul în B_2O_3 să fie maximum 5 %.

4. Prezenţa oxizilor de titan şi zirconiu favorizează caracterul antiacid al compoziţiei.

b) Emailarea propriu-zisă

Operaţiunea aplicării emailului pe piesă, decurge conform schemei 3.



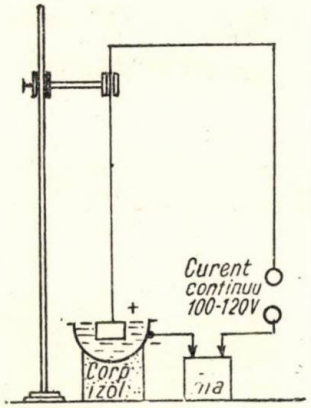
Schema 3.

III. Faza finală

a) Verificarea aparatului emailat

1. Se controlează continuitatea stratului de email, fie vizual, fie cu un detector de înaltă frecvenţă.

2. Se constată prezenţa porilor în vasul emailat prin proba electrolitică, conform schemei 4.



Schema 4. Schema de montaj a verificării electrolitice

3. Se încearcă aderenţa emailului prin lovirea normală a suprafeţei emailate cu un ciocan acoperit cu piele.

b) Montarea aparaturii emailate

1. Etanşarea flanşelor se va face cu garnituri groase de 8—10 mm din azbest grafitat, cauciuc sau masă plastică.

2. Strîngerea şuruburilor se face în cruce şi progresiv.

3. Nu se admit sudări pe peretele emailat.

4. La încălzire se va evita totdeauna o concentrare de căldură pe un singur loc.

Lucrări efectuate în cadrul ICECHIM

Deşi domeniul emailurilor antiacide s-ar încadra mai curînd în profilul Institutului de Cercetări Ceramice, totuşi importanţa aparaturii emailate pentru industria chimică a determinat înscrierea în planul tematic Icechim a acestei probleme.

În cadrul ei, au fost cercetate şi experimentate toate elementele amintite anterior în expunere, reuşindu-se ca în final să se producă o serie de piese care au fost experimentate, în condiţii de exploatare, la Uz. Icechim.

Deşi nu toţi factorii indicaţi au putut fi întruniţi (calitatea suportului metalic, de pildă, nu a fost corespunzătoare) totuşi rezultatele obţinute sînt satisfăcătoare.

În piloţii uzinei Icechim s-au folosit :

a) 2 autoclave emailate de 40 l, cu agitator, prevăzute cu manta de încălzire-răcire, pentru fabricarea remifonului. (pH = 2—3, t = 130°C).

Funcţionează de circa doi ani în bune condiţii.

b) Un vas de răcire şi cristalizare de 15 l cu manta, pentru acid acetic glacial. (pH = 1—2, t = 80°C).

Funcţionează de un an şi se prezintă în stare bună.

c) Două vase de reacţie fără capac, pentru sinteze în mediu puternic acid şi concentrări.

Au funcţionat timp de 6 luni ; emailul s-a comportat foarte bine, coroziunea datorindu-se aplicării defectuoase a emailului.

d) Un reactor de 10 l în mediu de acid clorhidric. (pH = 3—4).

A funcţionat şase luni, coroziunea datorindu-se aplicării incorecte a emailului.

Pentru Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice din Cluj, s-au emailat de asemenea o serie de piese, după a căror utilizare s-a putut trage concluzia că din punct de vedere calitativ, emailul este corespunzător, dar nerespectarea celorlalte condiţii, (de suport metalic sau de aplicare) determină o scoatere din uz prematură a piesei resective.

Concluzii

Recapitulînd factorii ce condiţionează realizarea aparaturii emailate, deosebim :

1. Modul de proiectare şi construcţie a aparatului respectiv.
2. Un suport metalic adecvat.
3. Compoziţii corespunzătoare de email antiacid.
4. O tehnică de aplicare permiţînd obţinerea unei emailări satisfăcătoare.

Examinînd fiecare din aceşti factori constatăm :

1. Cunoaştem atît din literatură, cît şi în urma unor experienţe proprii suficiente elemente pentru a putea proiecta întreaga gamă a aparaturii emailate necesitată de industria chimică.

2. Cunoaştem condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească suportul metalic pentru a fi apt pentru emailare, iar aceste condiţii pot fi uşor îndeplinite de sectorul metalurgic.

3. Au fost stabilite în cadrul Icechim, o serie de compoziţii de email antiacid a căror verificare în laborator şi uzină a dat rezultate mulţumitoare.

4. Aparatura emailată realizată pînă în prezent pentru uzina Icechim demonstrează că emailatorii noştri dispun de o tehnică corespunzătoare.

Putem afirma că avem asigurate toate condiţiile pentru a iniţia fabricarea în ţară a aparaturei emailate.

Bibliografie

[1] *Frick K.* : Flusstahlemaillierung in chemischen Apparatebau, Chemie-Inginieur Technik nr. 13/14, iulie 1949.

[2] *Poliakov K. A.* : Materiale nemetalice rezistente la agenţi chimici, traducere IDT, 1953.

[3] *Jucalov I. N.* : Influenţa tehnologiei turnării şi structurii fontei asupra calităţii emailului. Liteinoie proiznodstvo, nr. 9,1951.

[4] *Locşin V. I.* : Tehnologia emailării produselor metalice, trad. IDT, 1954.

[5] *Holodilin N. N.* : Emailirovanie jeleznah i ciugunih izdeli. Moscova, Promstroizdat, 1949.

[6] *Vignon P.* : L'acier vitrifié dans l'industrie chimique. Chimie et Industrie, octombrie 1952, vol. 68, nr. 4.

[7] *** Industria Chimică, nr. 5 şi 11, 1953.

CONTRIBUŢII LA STUDIUL PROCESULUI DE ELABORARE A FEROMANGANULUI DIN MINEREURI INDIGENE

Ing. C. GIURCANU

În studiul efectuat în cursul anului curent cu privire la fabricarea feromanganului-carbon în cuptor electric, pentru stabilirea condiţiilor optime de lucru din punct de vedere al randamentelor şi calităţii produsului obţinut, s-au adus şi următoarele contribuţii la studiul procesului de elaborare a feromanganului din minereuri indigene.

Influenţa excesului de reducător (cocs), respectiv a gradului de reducere a şarjei asupra pierderilor de mangan în zgură, în funcţie de bazicitatea zgurei

Se aminteşte că la fabricarea feromanganului şi în general la procesele de acest gen, elementele importante conţinute de materiile prime, se reduc în ordinea următoare : fier, fosfor, mangan şi siliciu ; gradul de reducere este în funcţie de creşterea temperaturii de reacţie şi a excesului de reducător. Manganul, spre deosebire de celelalte elemente, se reduce mai uşor, cu cît şi indicele de bazicitate al zgurei este mai mare, deoarece oxidul de mangan din silicatul de mangan este pus în libertate de către oxidul de calciu ; siliciul în aceleaşi condiţii se reduce mai greu.

În acest sens literatura indică la fabricarea feromanganului curba punctată din fig. 1 ce exprimă conţinutul de mangan în zgură în funcţie de bazicitatea ei (CaO/SiO_2).

La fabricarea feromanganului din minereuri indigene, în cuptorul electric, această curbă devine nesatisfăcătoare din cauză că s-au schimbat unii factori. Astfel în minereu raportul Mn/Fe scade de la 8 la 2, raportul Mn/SiO_2 scade de la 10 la 1, iar raportul P/Mn creşte de la 0,004 la 0,02. În aceste condiţii, prin schimbarea factorilor, rezultatele se schimbă şi ele.

De asemenea, această curbă este stabilită pentru un exces de siliciu în feromangan de aproximativ 1,5%, respectiv pentru o cantitate constantă de reducător, deci nu arată nimic din punct de vedere al influenţei excesului de reducător asupra gradului de reducere a şarjei în funcţie de bazicitatea zgurei.

Din aceste motive a apărut necesitatea stabilirii relaţiilor corespunzătoare cererii.

Stabilirea lor pe bază de încercări de laborator sau piloţi industriali, pe lîngă că ar fi necesitat cheltuieli mari, dar nici rezultatele nu ar fi putut fi concludente pentru cuptoare industriale, pe motivul că iarăşi ar fi fost variaţii de factori în lucrare, (puterea cuptorului, timp reacţie, etc).

Pentru a avea din acest punct de vedere o soluţionare bună, s-a recurs la procedeul optim în acest sens şi anume la urmărirea fabricaţiei în cuptorul electric industrial,

respectiv, s-au urmărit rezultatele obţinute în producţie. Avantajul, care a asigurat o posibilitate de cunoaştere mai bună şi a unui domeniu mai vast, a fost acela că au existat unele perioade de funcţionare defectuoasă a cuptorului.

Se precizează că minereul folosit a avut caracteristicile sus arătate, puterea cuptorului a fost de circa 5 000 kW, durata între două scurgeri fiind de circa 40—60 minute.

Componenţii principali ai zgurei au fost: SiO_2, CaO şi MnO. Procentele de MgO şi Al_2O_3 au fost de regulă sub 5% statornicind între 3 şi 4%.

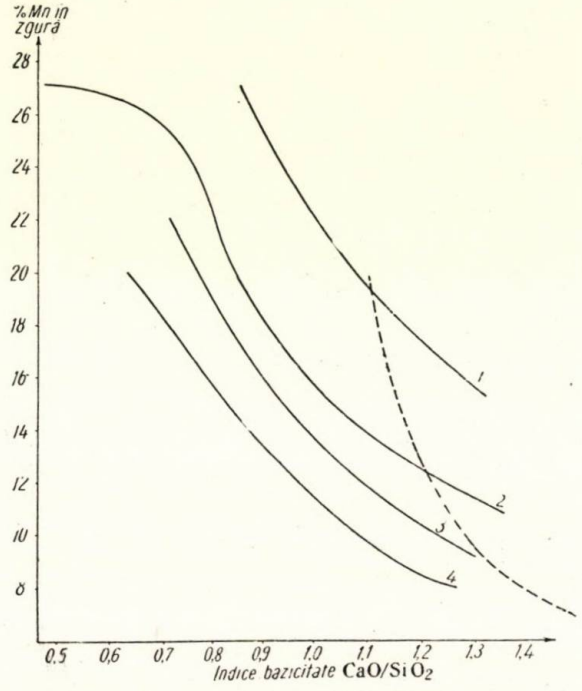


Fig. 1 - - - Curba conţinutului de Mn în zgură, dată de literatură: *1* — idem pentru un conţinut de 0,2—1% siliciu în feromangan; *2* — idem pentru un conţinut de 1—3% siliciu în feromangan; *3* — idem pentru un conţinut de 3—6% siliciu în feromangan; *4* — idem pentru un conţinut de 6—10% siliciu în feromangan

Urmărirea fabricaţiei a constat din analizarea feromanganului şi a zgurei produse, din care se pot trage concluziile dorite. Rezultatele analitice obţinute, reprezentate grafic, ne dau influenţa excesului de reducător (cocs), respectiv a excesului de siliciu din feromangan asupra pierderilor de mangan în zgură în funcţie de bazicitatea zgurei. Se precizează încă faptul că excesul de siliciu din feromangan este proporţional cu excesul de cocs adăugat în şarjă în condiţiile de mai sus, respectiv este proporţional cu gradul de reducere al şarjei.

Astfel reprezentarea grafică a analizelor chimice obţinute, reprezentare făcută pe grupe de analize cu acelaşi conţinut de siliciu în feromangan, ne dau curbele din fig. 1 care reprezintă curba conţinutului de mangan în zgură în funcţie de bazicitatea zgurei pentru feromangan cu conţinuturi de: 0,2—1% Si, 1,3—3% Si, 3—6%Si, 6—10% Si.

Familia de curbe rezultată este comparată în acelaşi timp cu linia de curbă dată de literatura, sus amintită.

De aci rezultă aportul nou adus în tehnică prin acest studiu care contribuie la stabilirea condiţiilor optime a

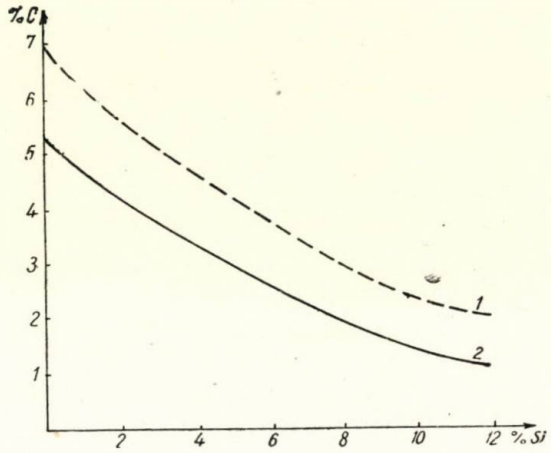


Fig. 2. Dependenţa conţinutului de carbon din feromangan în funcţie de conţinutul de siliciu: *1* — pentru feromangan 70—80%, date de literatură; *2* — pentru feromangan 50—60%, găsită

procesului tehnologic prin cunoaşterea randamentelor de fabricare la diverse grade de reducere a şarjei în aceste condiţii.

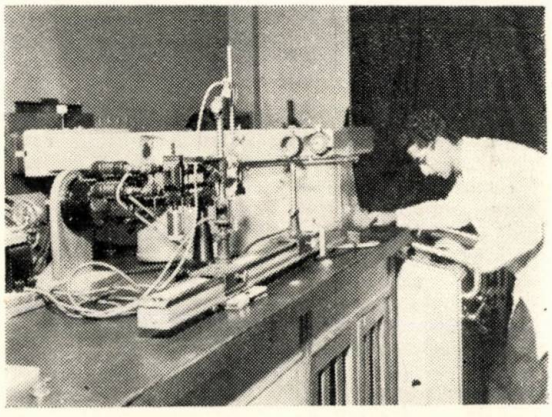
Dependenţa conţinutului de carbon din feromanganul de 50—55% Mn, în funcţie de conţinutul de siliciu al feromanganului

Literatura indică în acest sens, variaţia procentului de carbon din feromangan în funcţie de procentul de mangan pentru circa 2% Si în feromangan.

Arată de asemenea variaţia procentului de carbon în funcţie de procentul de siliciu pentru un produs cu 70—80% mangan.

Urmărind calitatea feromanganului produs de noi, constatăm că pentru un produs cu 50—55% mangan, procentul de carbon variază puţin diferit, în funcţie de procentul de siliciu; aceasta este redată în curba 2 din fig 2, pe baza reprezentării grafice a rezultatelor analizelor efectuate la feromangan.

Curba are mai mult rol informativ în producţia industrială.



Aspecte din laboratoarele ICECHIM

DOZAREA COLORIMETRICĂ A SiO_2 ÎN CANTITĂȚI MARI

Chim. RAISA PETCOV și chim. G. RĂDUCANU

DETERMINAREA cantităților mari de bioxid de siliciu necesită operații multe și îndelungate, cere multă practică spre a fi conduse în bune condiții și mai ales cere creuzete de platină.

Dozarea colorimetrică a cantităților mici de bioxid de siliciu din apele de cazane ne-a sugerat ideia de a găsi o modalitate de a extinde această metodă și la cantitățile mari de bioxid de siliciu, cum ar fi de exemplu în silicați și în speță argile.

Pornind de la o substanță al cărei conținut în bioxid de siliciu a fost stabilit prin metoda clasică, am obținut rezultate mult prea mici. Explicația am găsit-o în literatură, căci în soluție acidul silicic se găsește fie sub formă ionică sau moleculară obișnuită, fie sub forma unor particule polimere cu grad de dispersie coloidal.

Teoria lui Strikland face să apară existența a două forme galbene a acidului silico-molibdenic; una, forma α, corespunde acidului cristalizat, și alta, forma β, de densitate optică superioară.

În mediul apos, cu aciditate slabă $\frac{(H^+)}{(MoO_4^{2-})} = 1{,}5$ sau 2, se formează acidul α, iar la o aciditate mai ridicată $\frac{(H^+)}{(MoO_4^{2-})} >$ > 3 se formează acidul β.

Acidul β se transformă în timp, încet și ireversibil în acid α. Prin alcalinizare, acidul α hidrolizează în silicat și molibdat. Forma α trece în mediu acid în acid β, de culoare galbenă mai pronunțată decît aceea a acidului α inițial.

Variațiile densității optice ale complexului format, acțiunea silicatului și molibdatului alcalin în funcție de *p*H și de timp, au fost studiate experimental.

Literatura și practica de laborator ne arată că determinarea acidului silicic cu molibdat de amoniu este posibilă numai în primul caz: $\frac{(H^+)}{(MoO_4^{2-})} = 1{,}5 - 2.$

Pentru a găsi metoda care să ne permită determinarea cantității totale de acid silicic existent în soluție (atît sub forma molecular dispersă, cît și cea coloidală) a fost necesar să se studieze condițiile de trecere ale acidului silicic într-o formă colorimetric dozabilă.

Pentru aceasta era necesar un tratament special al soluției. S-au efectuat încercări cu carbonat, bicarbonat, hidrat sau fluorură de sodiu. Mult mai complicat este cazul cînd în soluție, afară de acidul silicic există și alte elemente.

Metoda de trecere a acidului silicic în formă colorimetric dozabilă, trebuie aleasă astfel, încît să se ia în considerare elementele existente în soluție și comportarea lor în mersul tratamentului.

Astfel în prezența aluminiului, tratarea cu carbonat de sodiu nu dă rezultate bune, căci hidroxidul de aluminiu precipitat împiedică trecerea completă a acidului silicic în forma colorimetric dozabilă, reținîndu-l în precipitat.

Adăugarea hidroxidului de sodiu în cantitate suficientă pentru dizolvarea hidroxidului de aluminiu, permite obținerea unor rezultate satisfăcătoare.

Utilizîndu-se fluorură de sodiu, moleculele polimerizate de acid silicic în mediu acid, formează acid fluosilicic ce poate intra în reacție cu molibdatul de amoniu. Excesul de fluor ce ar impiedica determinarea acidului silicic se completează prin adăugarea ionilor de aluminiu.

S-au făcut o serie de determinări pe o carbură de siliciu al cărei echivalent în bioxid de siliciu era stabilit prin metoda clasică și după ce metoda a fost pusă la punct, s-a trecut la determinarea bioxidului de siliciu din diferite materiale silicioase (argile) iar rezultatele obținute sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Denumirea materialului	SiO_2		Eroarea absolută %
		gravimetric	colorimetric	
1	Carbură de siliciu*)	147,1	146,9	−0,13
2	Carbură de siliciu*)	144,9	145,0	+0,07
3	Argilă	62,94	63,20	+0,41
4	Argilă	59,98	59,70	−0,46
5	Material silicios	47,92	48,02	+0,20
6	Material silicios	33,56	33,70	0,41
7	Siliciu metalic	95,92	95,96	+0,04
8	Catalizatori	81,38	81,52	0,17
9	Catalizatori	88,56	88,75	0,21
10	Minereuri	23,65	23,76	+0,46
11	Minereuri	20,01	20,09	+0,39
12	Minereuri	58,72	58,60	−0,20
13	Minereuri	68,69	68,63	−0,08

*) Siliciu din carbura de siliciu a fost calculat în SiO_2 pentru compararea rezultatelor.

Modul de lucru

Se deshidratează și se topește cu atenție, într-un creuzet de nichel, un amestec de 9 g KOH și 3 g KNO_3. De îndată ce topitura a încetat să spumege, se îndepărtează flacăra și se lasă creuzetul să se răcească pînă ce conținutul lui începe să se solidifice.

0,2 g material fin pulverizat, cîntărit aproximativ dar exact, se presară pe topitura întărită și creuzetul se încălzește la roșu (circa 600 C°) temperatură la care se menține aproximativ 20 minute.

După răcire se dizolvă topitura direct în creuzet cu apă fierbinte și se trece cantitativ într-un balon cotat de 1 litru.

Spălarea creuzetului se face cu apă fierbinte pînă nu mai prezintă reacția alcalină cu fenolftaleină.

Se aduce la semn balonul și se omogenizează. Pentru colorimetrare se aduc într-un pahar de 25 ml parafinat, 10 ml de soluție la care se adaugă 1,5 ml HCl 2 *n* și 2 ml soluție de fluorură de sodiu 2,5%. Pentru legarea excesului de fluor se adaugă după 10 minute, 0,3 g $AlCl_3$ cristalizată, se agită bine și după dizolvarea clorurii de aluminiu se adaugă 3 ml molidbat de amoniu 5%.

Se trece apoi soluția într-un balon cotat de 100 ml, se aduce la semn și se colorimetrează la fotocolorimetru după 15 minute cînd se folosește cuva de 1 cm și filtrul S 43, sau se trece soluția într-un cilindru gradat și se compară cu o soluție etalon de acid picric (0,6 g/l; 1 ml = 1 mg SiO_2).

Avantaje

Metoda prezintă o serie de avantaje:

1. Rapiditatea executării (o determinare efectuată în maximum 1 oră, 30 min.).

2. Nu necesită vase de platin, iar creuzetul de nichel în care s-au făcut cel puțin 40—50 dezagregări este încă în stare bună.

Bibliografie

[1] *Pirinco M.* și *Smith A.*: Determinarea colorimetrică a SiO_2, Izevstia Academ. Nauc, nr. 4. 1953.

[2] *Babko* și *Filipenko*: Determinarea colorimetrică a cantităților mici de SiO_2, analiză colorimetrică, Moscova 1951.

[3] *Jean M.*: Etude des dosage du silicium par photométrie de leurs complexes molibdiques, Chimie analitique, nr. 2. 1956.

CONTRIBUȚII LA DETERMINAREA CANTITĂȚILOR MICI DE CALCIU PE CALE COLORIMETRICĂ

Chim. GRAZIELLA STĂNESCU

CALCIUL este unul dintre elementele cel mai frecvent determinat în laborator, fapt ce i-a condus pe analiști să recurgă la metode de analiză fizico-chimice, acestea fiind mai rapide, ceea ce este foarte important mai ales în cazul substanțelor cu un conținut redus în calciu.

Dintre metodele fizico-chimice uzuale cele mai întrebuințate au fost cele turbidimetrice și colorimetrice, multe din ele însă sînt greoaie, necesitînd duble precipitări, sau reactivi scumpi, altele nu sînt specifice fiind influențate de ionii prezenți.

Metodele turbidimetrice, obișnuite se bazează pe formarea săpunurilor de calciu ale acizilor grași (stearic, oleic, ricinoleic), săpunuri insolubile în mediul în care se petrece reacția. Metoda dă rezultate bune la un conținut de 0,04—0,2 mg Ca la 100 cm³ volum final.

Metodele colorimetrice

Întrucît sărurile calciului nu sînt colorate, se întrebuințează în general metodele indirecte. Singura metodă directă, bazată pe formarea picrolonatului de calciu, a fost părăsită ca fiind greoaie.

Metodele indirecte se bazează în general pe precipitarea calciului sub formă de săruri insolubile (oxalați, fosfați) apoi dozarea pe cale colorimetrică a radicalului acid legat de calciu.

Metoda indirectă cu fosfat se bazează pe precipitarea calciului ca fosfat tricalcic și reducerea ionului fosfomolibdenic la albastru de molibden. Reducerea fosfomolibdatului se poate face cu clorură stanoasă, acid 1,2, 4-aminonaftolsulfonic sau hidrochinonă. Deși culoarea albastră obținută se supune perfect legii Lambert-Beer, totuși rezultatele pentru calciu nu sînt satisfăcătoare deoarece compoziția precipitatului de fosfat de calciu nu este omogenă.

Determinarea calciului prin metoda precipitării calciului ca oxalat și apoi dozarea acestuia prin una din metodele colorimetrice obișnuite este cea mai des utilizată dintre toate metodele indirecte.

Oxalatul de calciu se poate doza colorimetric cu ajutorul permanganatului de potasiu, poate fi dizolvat într-un amestec de clorură ferică și acid clorhidric și după tratare cu acid sulfosalicilic, să formeze o coloratie invers proporțională cu conținutul în calciu, sau poate decolora o soluție de sulfocianură ferică.

Dintre metodele mai des întrebuințate ne-am oprit asupra acesteia din urmă deoarece, cu modificările aduse de noi am socotit a fi cea mai rapidă și cea mai exactă.

Descrierea metodei: Metoda descrisă în literatură se bazează pe precipitarea cantităților mici de calciu cu oxalat de potasiu sau acid oxalic, pe dizolvarea precipitatului, bine spălat, în acid clorhidric și pe dozarea colorimetrică a acidului oxalic prin decolorarea soluției de sulfocianură ferică.

În scopul eliminării operațiilor de filtrare și de spălare a precipitatului de oxalat de calciu, operații care necesită timp și sînt foarte delicate, cînd se lucrează cu cantități foarte mici de calciu, am propus următoarele modificări la această metodă: precipitarea calciului cu o soluție titrată de oxalat de potasiu, centrifugarea precipitatului obținut și dozarea colorimetrică a excesului de oxalat. Diferența dintre oxalatul întrebuințat la precipitarea calciului și cel găsit prin colorimetrare, reprezintă oxalatul corespunzător cantității de calciu prezent în soluție.

Reactivi necesari

1. *Soluție de sulfocianură ferică* (*reactiv, colorat*). 25ml soluție clorură ferică 0,18% și 15 ml sol. sulfocianură de amoniu 3%, se completează cu apă distilată la 250 ml. Această soluție se folosește după 24 ore, deoarece în primele ore de la prepararea ei intensitatea coloratiei scade, după cum rezultă din tabela 1.

2. *Soluția de oxalat de potasiu.* 0,45965 g $C_2O_4K_2 \cdot H_2O$ p.a. se introduc într-un balon cotat de 1 000 ml și se completează cu apă. Un ml din această soluție corespunde la 0,1 mg calciu.

Tabela 1

Durata colorimetrării min	Intensitatea culorii (filtru verde)
30	0,35
45	0,34
60	0,33
75	0,33
105	0,33
135	0,325
195	0,325
255	0,325
1080	0,31
1140	0,31
1200	0,31

3. *Soluție etalon de calciu.* 0,24972 g carbonat de calciu p.a., uscat în prealabil 3 ore la 110°C, se dizolvă în atît acid clorhidric 1/50, adăugat cu picătura, pînă la dizolvarea completă a carbonatului de calciu, plus un exces de 2-3 ml acid clorhidric 1 : 50. Soluția se diluează și se fierbe pentru eliminarea bioxidului de carbon. După răcire, se neutralizează cu hidroxid de amoniu 1/5 și se diluează la 1 000 ml cu apă distilată fiartă; 1 ml soluție conține 0,1 mg calciu.

Modul de lucru: La 2 ml soluție de analizat conținînd între 0,1—1,0 mg Ca, neutră sau slab alcalină (*p*H = 7 — 7,8) încălzită la fierbere, se adaugă din biuretă, în picături și agitînd mereu, soluția de oxalat de potasiu în exces. Se lasă 10 minute în repaus, după care se fierbe timp de 15 minute, pentru a favoriza creșterea precipitatului și aglomerarea lui. Soluția astfel obținută se trece, după răcire, într-un balon cotat de 50 ml. O parte din soluția din balonul cotat, se centrifughează timp de 20—30 minute cu 5 000 rot/min. Din eprubetele de centrifugă se scot 5—10 ml soluție și se introduc în baloane cotate de 25 ml care conțin 10 ml soluție de sulfocianură ferică, și se colorimetrează după 15 minute. Culoarea soluției este invers proporțională cu cantitatea de oxalat analizată. Se trasează cîteva puncte pentru curba etalon, lucrîndu-se în mod analog cu 1 ;1, 5 ; 2, ; 2,5 cm³, soluție etalon de oxalat, așa cum se vede în figura 1.

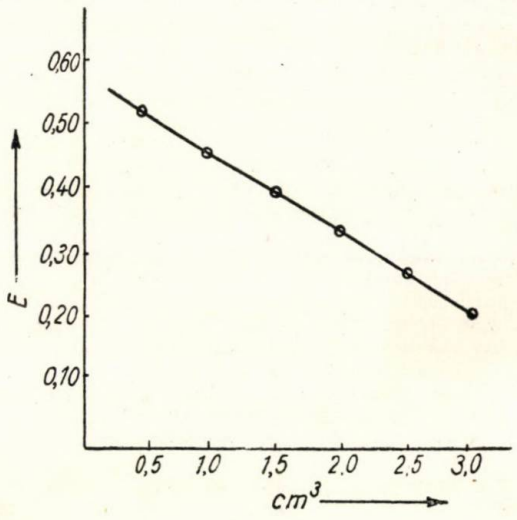


Fig. 1

Tabela 2

Nr. crt.	Cantit. de Ca analizată mg	Cantit. de Ca găsită mg	Diferența în mg	Eroare absolută %
1	0,579	0,580	+0,001	+0,17
2	0,579	0,560	−0,019	−3,28
3	0,662	0,670	+0,008	+1,19
4	0,745	0,740	−0,005	−0,67
5	0,500	0,490	−0,010	−2,04
6	0,828	0,820	−0,008	−0,96
7	0,828	0,800	−0,028	−3,38

Încercările s-au făcut la fotometrul Pulfrich, în filtru verde cu cuveta de 2 cm.

Rezultatele obținute sînt date în tabela 2.

Erorile găsite, după cum se vede, se încadrează între limitele erorilor colorimetrice admise și anume −5%. În consecință, metoda poate fi folosită cu succes la determinarea cantităților foarte mici de calciu.

Studiul aplicării metodei în prezența altor ioni va forma obiectul unui alt capitol.

Bibliografie

[1] *Lange*: Kolorimetrische Analyse, Berlin, 1941.
[2] Snell and Snell — Colorimetric Methods of Analysis, London, 1954.
[3] *Babko și Filipenko*: Analiza colorimetrică, Moscova, 1951.

CHIMIE ORGANICĂ

CONTRIBUȚII LA SISTEMATIZAREA DOMENIULUI PRODUȘILOR MACROMOLECULARI

NOTA III. STABILITATEA TERMICĂ DREPT CRITERIU DE SISTEMATIZARE

Ing. DAN CONST. C. COSTESCU

În orice ramură a științei, pe măsură ce se acumulează observații și se stabilesc legături între ele, apare necesitatea unei sistematizări, care pe baza datelor experimentale prezente să indice posibilitățile de dezvoltare viitoare. Prin lucrarea din care astăzi prezint a treia notă, mi-am propus să realizez o astfel de sistematizare pentru domeniul produșilor macromoleculari.

În prima notă [1] am stabilit că împărțirile după : origină (polimer natural, natural modificat și sintetic), domeniul de utilizare (plastomeri, elastomeri și fibre) și reacțiile de formare (adiție etenică, adiție simplă, condensare heterocicluri sau condensare propriu zisă) nu pot reprezenta criterii de sistematizare, deoarece nu reflectă proprietăți absolute ale polimerilor. În concluzie am stabilit că o sistematizare trebuie să lege structura chimică de proprietățile mecanice ale polimerilor, aceasta fiind singura proprietate care suferă un salt calitativ la trecerea de la substanțele cu molecula obișnuită la cele macromoleculare. Sistematizarea proprietăților mecanice este reprezentată în tabela 1 :

Tabela 1

Sistematizarea de bază a polimerilor după proprietățile mecanice

Noțiunea fundamentală		Polimeri
Comportare termică		Termoplastici (*vulcanizare*) Termoelastici (Termoreactivi)
Comportare mecanică	Elastici	Modul de elast. scăzut. Modul de elast. scăzut (*orientare*)
	Rigizi	Modul de elast. ridicat Mod. de elast. ridicat

Acestei sistematizări îi corespund anumite structuri chimice reprezentate în tabela 2.

Pentru a putea realiza sistematizarea sînt necesare legături cantitative între structură și proprietăți.

În acest scop în nota II [2] am introdus noțiunea de constantă P, punctul de inflexiune în curba viscozitate-greutate moleculară care definește limita între polimeri inferiori și superiori. Prin folosirea noțiunii de oligomeri am stabilit în funcție de gradul de polimerizare, limita inferioară a domeniului polimerilor, aceea la care apare rezistența la tracțiune și celelalte proprietăți mecanice. Aceste proprietăți cresc cu greutatea moleculară pînă la valoarea corespunzînd constantei P după care rămîn constante. În același timp mărimea constantei P, caracteristică pentru fiecare tip de polimer, este invers proporțională cu rezistența polimerului termoplastic respectiv cu micro-structura și legăturile secundare de valență. Folosind constanta P se poate realiza o clasificare a polimerilor, din punct de vedere tehnologic.

Pentru o sistematizare este necesar ca relațiile stabilite prin constanta P între proprietăți și structură pentru polimerii liniari să fie stabilite și pentru cei tridimensionali. În urmărirea acestui scop îmi propun ca în lucrarea de față să caut relații între mărimea energiei de legătură între diverșii atomi cunoscuți și capacitatea lor de a participa la formarea unui polimer cu stabilitate termică și mecanică.

Stabilitatea polimerului

Stabilitatea unei molecule, simple sau de polimer, poate fi distrusă prin solicitări chimice, termice sau mecanice. Solicitarea chimică se poate produce în condiții variabile și deci nu poate constitui un criteriu unitar care să fie folosit ca o bază de sistematizare. În schimb atît distrugerea termică, cît și cea mecanică trebuie să învingă energia de legătură intramoleculară, caracteristică și fixă pentru o moleculă anumită. De aceea considerăm că energia de legătură intramoleculară poate servi ca un criteriu de sistematizare al polimerilor. O clasificare bazată pe acest criteriu ar reprezenta o sistematizare după solicitarea termică și mecanică maximă pe care ar putea să o suporte polimerul respectiv. Desigur că vom reuși foarte greu să facem ca în practică un polimer să dezvolte aceste valori maxime. Aceasta deoarece peste solicitările termice se suprapun totdeauna și solicitări chimice, iar la solicitările mecanice repartizarea efortului nu este uniformă asupra tuturor catenelor ceea ce are ca urmare distrugerea lor treptată și deci o rezistență cu unul sau două ordine de mărime mai mică. Calculul rezistenței polimerilor orientați, în ipoteza unei aranjări regulate și compacte a catenelor indică rezistențe la tracțiune de ordinul a 10^5 kgf/cm², pe cînd cele mai mari valori obținute în practică abia ajung la $1-5 \cdot 10^3$ kgf/cm².

Importanța energiei de legătură intramoleculară constă însă tocmai în faptul că prin acest criteriu se stabilesc legăturile a căror energie este insuficientă pentru ca molecula să prezinte măcar o stabilitate maximă care să prezinte importanță practică.

Tabela 2

Elementele de structură chimică care determină proprietăţile mecanice ale polimerilor

Legături primare de valenţă		Stabilitatea polimerului şi greut. moleculară	
Macrostructură		Catenă filiformă *str ucturare*	Catenă tridimensională
Microstructură şi legături secundare de valenţă	Forţe intermolec. :	slabe	slabe
	Catenă principală :	neorientată şi sau neregul.	legate prin punţi rare şi neregul.
	Catene laterale : formare cristalite	mari	—
	Forţe intermolec. :	puternice	puternice
	Catena principală :	regulată şi sau orientată	punţi dese sau catene încrucişate regulat
	Catene laterale :	mici sau lipsă	—

Este suficient să menţionăm cazul sulfului, care este capabil să formeze polimeri macromoleculari constituiţi din atomi de sulf, dar formarea lor este endotermă. Din această cauză deşi sulful se poate întinde şi formează chiar cristalite, cu o perioadă de fibră de 9,26 Å, el nu este stabil şi după o şedere de cîteva ore sau zile se transformă în sulf rombic cu moleculele constituite din 8 atomi aşezaţi într-un ciclu.

În cazul legăturilor Si—Si [4] ca în silani deşi căldura de formare este pozitivă valoarea ei este de numai 42 kcal/legătură şi după cum voi arăta mai departe se găseşte sub valoarea minimă necesară pentru a forma polimeri.

Deabea legătura C—C, cu o căldură de formare de 85 kcal/mol permite formarea unor polimeri stabili în condiţiile normale de temperatură şi presiune.

Aici sînt nevoit să arăt că valorile găsite pentru energiile de legătură variază foarte mult în diverse lucrări apărute în ultimii 10 ani. Astfel pentru legătura simplă C—C, Dewar [3] dă o valoare de 81,1 kcal, Necrasov [4] pe aceea arătată mai sus de 85 kcal, Evans [5] valori de 82—87 kcal/mol, ceea ce mi-a permis să folosesc valoarea de 85 kcal, deşi van Amerongen dă o valoare de 71 kcal/mol [6]. La legătura C—N, unde Dewar indică 77,9 kcal, Necrasov 61 kcal, iar Neniţescu [7], 73 kcal, variaţiile de valori sînt ceva mai mari şi la alte legături valorile indicate variază şi mai mult. Din această cauză pînă la obţinerea unor valori comparative sînt obligat să mă limitez în prezenta notă la cele găsite într-o singură lucrare [4], unde pot presupune că cel puţin raportul dintre ele este corect. Sistemul indicat se va putea extinde la alte sisteme de legături pe măsura apariţiei unor valori acceptabile pentru energiile de legătură respectivă.

Revenind la temă trebuie să observ că legăturile O—O cu 34 kcal [5] şi N—N cu 37 kcal [7] sînt insuficiente pentru a forma legături stabile. Astfel polimerii peroxizi, care se produc la polimerizarea în prezenţa oxigenului nu sînt stabili şi descompunerea lor ia adesea un caracter explosiv.

Dacă luăm în considerare catene principale formate dintr-un singur fel de atomi rezultă că numai carbonul (cu excepţia metalelor) poate forma polimeri. În realitate acest fel de catene constituie o excepţie şi structura uzuală este aceea a catenelor formate din 2 sau mai multe feluri de atomi. Din acest punct de vedere *Lepsius* [8] într-un studiu intitulat „Contribuţiuni la sistematizarea materialelor tehnice organice, naturale şi sintetice" consideră că toate elementele care au electronii de valenţă aşezaţi pe un singur strat pot forma combinaţii stabile cu carbonul şi deci pot lua parte la formarea polimerilor organici. Duclaux [9] pe de altă parte pornind de la hidroxidul feric al lui Graham prezintă caracterele de coloid molecular ale acestuia şi conchide că la gelurile de Fe, Cr, Al, etc este posibilă o transformare similară cu aceea de la gelul de silice la siliconi pentru a obţine polimeri cu utilizări tehnice. Aceştia sînt tocmai atomii pe care Lepsius îi exclusese din sistematizarea polimerilor organici. Pe baza argumentelor de acest fel consider că nu avem criterii astăzi după care să excludem vreunul din atomii cunoscuţi dintr-o sistematizare generală a polimerilor.

Dacă revenim la stabilitatea termică constatăm că legăturile dintre atomii care formează un polimer se pot împărţi în două categorii: legături de catenă şi legături terminale.

Prin legăturile de catenă înţeleg legăturile dintre atomii care constituie catena, inclusiv punctele de legătură între catene, iar prin legături terminale înţeleg pe acelea prin care se saturează valenţele neocupate de legături de catenă. Astfel în clorura de polivinil legături de catenă sînt legăturile C—C, iar legături terminale sînt legăturile C—H şi C—Cl. Într-o poliamidă apar legături C—C, C—O, O—N şi C—N ca legături de catenă şi legături C—H şi N—H ca legături terminale. De asemenea, unele legături de catene laterale, cum ar fi legătura C—O în acetatul de polivinil sînt tot legături terminale, deoarece distrugerea lor nu înseamnă distrugerea catenei polimerului.

Deci legături de catenă sînt acelea prin distrugerea cărora se micşorează catena polimerului, iar legături terminale acelea prin a căror distrugere catena polimerului rămîne întreagă. Se înţelege că stabilitatea la polimer este determinată în primul rînd de legăturile de catenă deoarece prin distrugerea celor terminale polimerul se transformă într-un polimer analog, dar rămîne polimer. Referindu-ne la legăturile de catenă stabilitatea este determinată de aceea cu energia minimă, după observaţia că rezistenţa unui lanţ este determinată de cea mai slabă verigă a sa. Deci legătura de catenă cu energia minimă de legătură o voi folosi ca bază de sistematizare principală şi apoi legăturile terminale.

Privind astfel problema, constatăm în primul rînd că legături de catenă nu pot forma decît elementele din grupa II-a la a VI-a şi din a VIII-a a sistemului periodic, deci cele

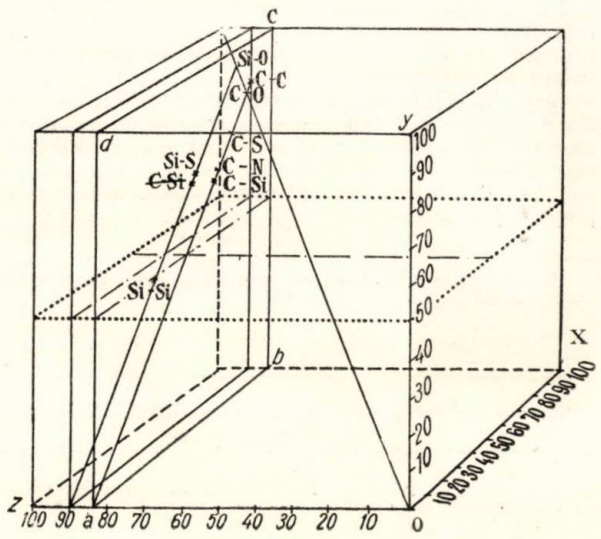


Fig. 1.

cu două sau mai multe valenţe. În al doilea rînd constatăm că practic catenele tuturor polimerilor cunoscuţi sau prevăzuţi sînt constituite sau numai din metaloizi sau din combinaţii de metaloizi şi metale.

Deci sistematizarea se poate organiza pornind de la metaloizi. În acelaşi timp practic toate elementele care formează polimeri cu diferiţi atomi formează polimeri şi cu oxigenul. Prin urmare consider că una din liniile de bază ale sistematizării trebuie să cuprindă polimerii conţinînd combinaţiile elementelor cu oxigenul. Aceşti polimeri îi aşezăm pe diagonala unui cub pe ale cărui laturi se notează valoarea energiilor de legătură (fig. 1). Bineînţeles că în cazul unor energii de

legătură mai mari de 100 kcal/legătură, diagonala se poate prelungi pînă la valoarea corespunzătoare de pe axele de coordonate. Polimerul conţinînd în catenă un atom oarecare legat de oxigen se înscrie pe diagonală în poziţia corespunzînd energiei de legătură respective. Toţi polimerii conţinînd atomul respectiv în catenă se vor înscrie într-un plan perpendicular pe planul axelor *xoy* care taie axa *oz* la distanţa de origină corespunzînd energiei de legătură dintre acel atom şi oxigen. De ex. planul *a,b,c,d*, cuprinde polimerii ce conţin atomi de carbon în moleculă. Şi în acest plan se trasează o diagonală de la *a* la *c* care intersectează diagonala corespunzînd oxigenului în punctul C—O. Pe această diagonală se vor înscrie polimerii conţinînd combinaţiile carbonului cu diverşi alţi atomi în catena principală la nivelul corespunzînd energiei de legătură. Asupra acestei operaţii voi reveni imediat.

În mod convenţional, pentruca un atom să nu apară de mai multe ori în diagramă, polimerii conţinînd mai mulţi atomi în moleculă se vor înscrie în planul atomului a cărui energie de legătură cu oxigenul este minimă. Pentru a ilustra acest lucru am reprezentat pe figură şi planul corespunzător siliciului şi am notat pe ambele diagonale punctul corespunzînd legăturii Si—C cu o energie de legătură de 57 kcal. Deoarece combinaţia C—O are un conţinut de energie mai mic decît combinaţia Si—O, în sistematizare, polimerii conţinînd combinaţia C—Si se vor trece în planul carbonului *a,b,c,d*.

În planul fiecărui atom dacă există polimeri conţinînd combinaţii ale acelui atom cu un alt atom a căror energie este mai mare decît a combinaţiei cu oxigenul, el se înscrie pe prelungirea diagonalei la înălţimea corespunzătoare energiei de legătură. Astfel în planul carbonului legătura C—C cu 85 kcal, este înscrisă deasupra legăturei C—O cu 82 kcal.

În diagramă s-a reprezentat un plan paralel cu planul *xoz*, la o înălţime de 50 kcal/legătură pe axa *oy*. Pe baza datelor de care dispun pînă în prezent consider că aceasta este energia de legătură minimă pentru ca un polimer să fie stabil, putînd fi utilizat practic. Pe măsură ce se vor acumula valori limită se va putea preciza dacă această energie minimă este egală pentru polimerii tuturor atomilor şi deci poate fi reprezentată printr-un plan sau minimele se situează pe o suprafaţă curbă determinată de exemplu de volumul atomic. Odată stabilită această suprafaţă se va putea indica apriori dacă anumite perechi de atomi pot forma polimeri şi dacă aceştia vor fi stabili.

Pentru a fi analizate mai aproape combinaţiile unui anumit atom se poate reprezenta separat planul respectiv, aşa cum am reprezentat în fig. 2 planul polimerilor carbonului. Din această figură am reprezentat şi unele legături terminale despre care iniţial am spus spre simplificare că nu pot influenţa stabilitatea catenei principale. În realitate, în mod indirect, prin tensiunile pe care le induc în catena principală grupele laterale legate prin legături pe care le-am clasificat ca terminale, pot reduce stabilitatea polimerului, sau chiar să împiedice formarea lui. Astfel pe verticala corespunzînd legăturii C—C am reprezentat legătura C—C din etilbenzen, ca model pentru legătura atomilor de carbon din catena principală a polistirenului. Această legătură nu are motiv să figureze pe verticala legăturilor terminale şi am figurat-o pe diagonala pentru legăturile de catenă corespunzînd energiei de 63 kcal/legătură [5]. Aceasta revine la observaţia că legătura C—C nu poate figura numai într-un singur punct corespunzînd energiei din etan, în care atomii de hidrogen nu induc tensiuni, ci trebuie figurat fiecare tip de legătură C—C care are energie diferită de aceea din etan.

Acest efect se verifică în practică. Astfel din lucrările citate în cartea lui Burnett [10] *„Mecanismul reacţiilor polimerilor"* rezultă că energia de degradare a polietilenei este de 60—70 kcal/mol, pe cînd aceea a polistirenului este de numai 44,7 kcal/mol. Deci energiile de descompunere reale, care, după cum am arătat la început, sînt mai mici decît energia maximă folosită în clasificare, reflectă aceleaşi diferenţe ca şi valorile maxime. Tot în această lucrare [10] este indicată o energie de 47 kcal/mol pentru polimetacrilatul de metil, deci micşorarea energiei de legătură de catenă produsă de cei doi substituenţi, metil şi restul ester este aproape tot aşa de mare ca aceea produsă de restul fenil din stiren. Nu am putut găsi valoarea legăturii C—C în metacrilatul de metil pentru a-l trece pe diagramă.

Faptul că tensiunile introduse de grupele laterale sînt cauza instabilităţii acestor polimeri, se verifică prin aceea că produsul lor de descompunere este format din molecule de

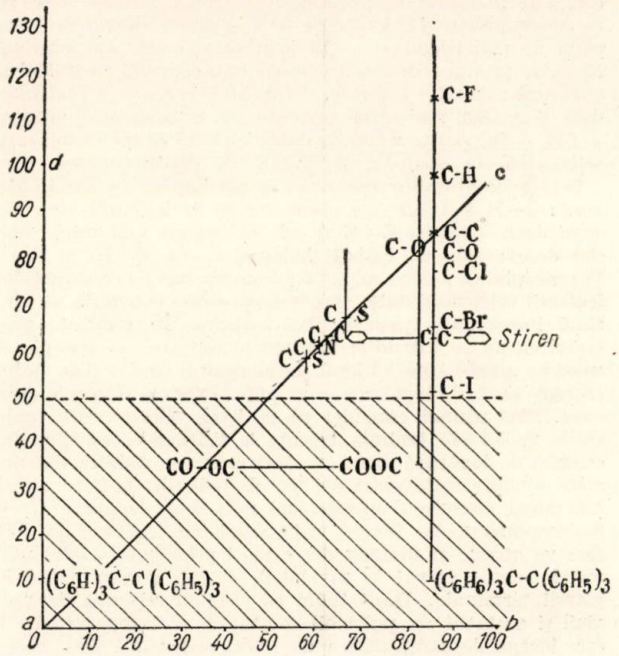


Fig. 2

monomer. În tabela 3, redăm cantitatea de lichid rezultată la descompunerea termică a mai multor polimeri hidrocarburi după lucrarea lui Madorsky şi a colaboratorilor [11].

Tabela 3

Produsele de descompunere ale unor polimeri hidrocarburi

Polimerul	Produse de descompunere		
	Produse solide	Produse lichide	
	%	Total %	monomer %
Polistiren	57,8	42,1	40,0
Poliizobutilenă	68,3	31,5	20,15
Poliizopren	88,7	11,3	5,15
Polibutadienă	85,7	14,0	0,67—2,27
Polietilenă	96,6	3,4	—

Se constată că cu cît tensiunea grupelor laterale este mai mică cu atît scade produsul lichid şi din acesta monomerul.

Deoarece nu am putut găsi energia de legătură dintre doi atomi de carbon dintr-o catenă parafinică, ai căror hidrogeni sînt înlocuiţi prin grupe fenil, am reprezentat pe diagramă hexafeniletanul pentru care Evans [5] indică energia de legătură de 10—11 kcal/mol. În polimerul ipotetic al tetrafeniletilenei, această energie de catenă ar trebui să fie mai mare şi totuşi tetrafeniletilena nu formează decît dimeri care se izomerizează în forme cu tensiuni mai reduse. Acest exemplu cît şi acela al peroxidului de propil, luat ca moleculă model, pe care l-am reprezentat prin CO—OC, le-am introdus ca o verificare a dificultăţii formării şi a instabilităţii polimerilor care conţin legături cu o energie mai mică decît 50 kcal, pe care am aproximat-o ca minimă. Această valoare plafon este confirmată şi de legătura Si—Si cu 42 kcal/legătura [4].

Sînt însă şi catene laterale a căror energie de legătură este mai mică decît a legăturei C—C din catenă şi la care descompunerea se începe prin scindarea catenei laterale, deci se

comportă ca o legătură terminală normală. Un exemplu de astfel de legături îl constituie acetatul de polivinil unde legătura C—O de la ester are o energie mai redusă decît legătura C—C din catenă. Descompunerea se produce prin scindarea de acid acetic din care ar rezulta o poliacetilenă, care este instabilă şi produce distrugerea catenei. Energia de descompunere [10] este de 53,6 kcal/mol, destul de apropiată de polietilenă (60—70 kcal/mol) şi este caracteristic că nu se produce de loc monomer ceea ce arată că iniţial se scindează catenele laterale. Probabil energia ar fi mai mare dacă la prima moleculă scindată nu ar apărea o grupare — CH_2 — în poziţia α faţă de dubla legătură ceea ce îi măreşte activitatea, la treapta următoare de descompunere.

Legăturile atomilor terminali se pot împărţi în două categorii: C—H şi C—F ale căror energii de legătură sînt mai mari decît legătura C—C şi cele cu energie mai mică, cum sînt de exemplu cu ceilalţi halogeni C—Cl, C—Br şi C—J. Pe principiul că polimerul se încadrează la energia corespunzînd legăturii celei mai slabe ar părea că prima categorie nu prezintă importanţă pentru sistematizare. În realitate prin faptul că nu se introduc tensiuni, stabilitatea se apropie de valoarea maximă de 85 kcal. În momentul cînd se vor stabili energiile reale de legătură se va putea exprima numeric acest efect. Pînă atunci consider că pe baza valorilor din moleculele model ele trebuie trecute la înălţimea corespunzînd energiei de legătură care exprimă calitativ stabilitatea mai mare a politetrafluoretilenei faţă de polietilenă. Pentru cele din grupa doua, cu energii mai mici decît legătura C—C, descompunerea va începe prin scindarea legăturii laterale care va atrage şi distrugerea catenei principale şi deci polimerul trebuie aşezat la nivelul de energie corespunzînd legăturii terminale. Dacă luăm ca exemplu clorura de polivinil şi acetatul de polivinil constatăm că temperaturile la care începe descompunerea de 170°C, respectiv 190°C, corespund energiilor de legătură de 78 respectiv 82 kcal/legătură.

Din cele arătate mai sus rezultă că legăturile terminale determină în aceeaşi măsură stabilitatea polimerului ca şi legăturile de catenă, deci în calcularea legăturii cu minimum de energie, din polimer trebuie să se ia în consideraţie deopotrivă legăturile de catenă şi cele terminale.

Concluzii

Din cele de mai sus rezultă că stabilitatea unui polimer se poate exprima prin înălţimea la care se situiază pe axa *oy* prin legătura cu cea mai mică energie din macromoleculă.

În scopul sistematizării polimerilor după stabilitatea termică şi mecanică, toţi polimerii conţinînd un anumit atom în catenă sau catenele principale se situează într-un plan paralel cu al axelor *xoy*, iar diversele planuri traversează axa *oz* în dreptul energiei de legătură a atomului respectiv cu oxigenul.

Se stabileşte provizoriu o valoare minimală de 50 kcal pentru legătura cea mai slabă din polimer, sub care molecula nu este stabilă în condiţii de utilizare practice.

În planul corespunzînd fiecărui atom, legăturile de catenă cele mai slabe se aşează pe bisectoarea unghiului *xoy*, iar după legăturile terminale polimeri din aceeaşi grupă se aşează pe drepte verticale.

Valorile numerice existente pînă în prezent în literatură nu permit să se stabilească încă o clasificare a polimerilor după acest criteriu în grupe şi perioade. În mod provizoriu se va folosi numai indicativul energiei legăturii celei mai slabe din polimeri exprimat în kcal/legătură.

Bibliografie

[1] *Costescu D. C. C.*: Cercul ASIT ICECHIM, 7 mai 1956. În curs de publicare.
[2] *Costescu D. C. C.*: Secţia de Chimie a Academiei R.P.R. Şedinţa 24 septembrie 1956. În curs de publicare.
[3] *Dewar M. J. S.*: „The Electronic Theory of Organic chemistry" Oxford, 1949.
[4] *Necrasov B. V.*: „Curs de chimie generală" Trad. Editura Tehnică, ediţia II-a, 1955.
[5] *Evans M. G.*: „Energia reacţiilor de polimerizare" în cartea „Fibres from synthetic polymers" Editat. Rowland Hill, Editura Elsevier N. Y.—Amsterdam 1953.
[6] *Van Amerongen G. I.*: „Elastomers and Plastomers" Editat. R. Houwink, Vol. I, Amsterdam, 1949.
[7] *Nenițescu C. D.*: „Tratat elementar de chimie organică", Vol. I, ediţia IV, pag. 103, Editura Tehnică, 1956.
[8] *Lepsius R.*: Kunststoffe 40, 1950,2, 57—58.
[9] *Duclaux J.*: Die Makromolekulare Chemie 1951, 3, 149—155.
[10] *Burnett G. M.*: „Mechanism of polymer reactions" Interscience 1954.
[11] *Madorsky, S. L., Straus S., Thompson D.* şi *Williamson L.*: J. Res. Nat. Bur. Stand. 42, 1949, 499.

FENOPLASTE MODIFICATE

Dr. I. GAVĂT şi ing. P. SOVIANI

Polimerii fenol-aldehidici sub formă de rezoli sau novolacuri au cele mai diferite proprietăţi şi se folosesc atît ca atare, cît şi în soluţii sau în amestec cu materiale de umplutură în aplicaţiile cunoscute: mase de presare şi de turnare, adezivi, lacuri. Pentru ultima aplicaţie au trebuit să se facă noi modificări pentru mărirea domeniului de solubilitate, a capacităţii de adeziune, în special pe metale şi aliaje, şi pentru realizarea unor filme mai elastice. În această categorie intră aşa numitele „răşini fenolice plastifiate" care sînt obţinute printr-o modificare a moleculei de bază astfel încît să se realizeze o plastifiere internă. Sînt cunoscute în special două categorii de modificări:

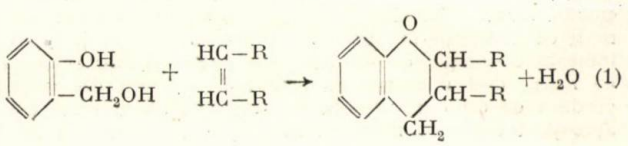
1. Cu monoalcooli — eterificarea rezolilor.
2. Cu uleiuri sicative, semisicative sau nesicative (sau acizii graşi respectivi).

Un alt procedeu de modificare este reacţionarea fenoplastelor cu acizi rezinici: acid abietic, acid levo-pimaric (respectiv colofoniu).

Un efect de plastifiere se obţine şi prin sinteza fenoplastelor pornind de la fenolii alchilaţi.

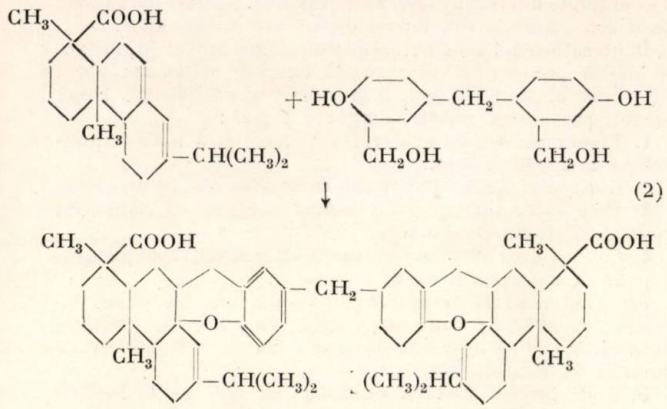
Răşinile plastifiate şi modificate sînt solubile în hidrocarburi aromatice, derivaţi petroliferi şi uleiuri sicative spre deosebire de fenoplastele ca atare.

Reacţia de modificare cu cele trei categorii de produse, arătate mai sus, se face cu produşi de condensare cu greutate moleculară mică, deobicei fenolalcooli. În cazul reacţiei cu colofoniu, acesta se foloseşte în cantitate mult mai mare (70—80%) faţă de fenoplaste aşa că se realizează mai curînd o modificare a acestuia, avînd drept efect o îmbunătăţire a proprietăţilor. Produsele obţinute în urma acestei reacţii se numesc deobicei „acizi albertolici", care se esterifică cu polialcooli pînă la scăderea indicelui de aciditate sub 20; sub această formă poartă numirea de „albertoli". Deşi astfel de modificări sînt cunoscute din anul 1910 (Kurt Albert-Berend-Fonrobert) explicarea mecanismului acestor reacţii s-a început abia în 1941 de către K. Hultzsch [1] şi A. Greth [2]. Aceşti cercetători presupun că reacţia dintre fenol-alcooli şi acizi graşi nesaturaţi sau acizi rezinici conduce la produşi cu inel croman de tipul:



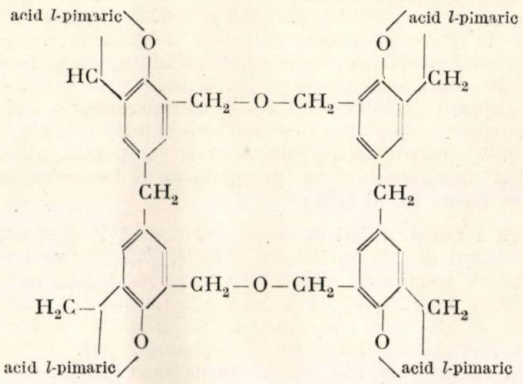
Acest fel de reacţii au loc, de exemplu, între saligenină şi stiren cu formarea 2-fenil-cromanului.

Reacţiile dintre acidul abietic şi dialcoolul *p, p'*-dihidroxidifenilmetanului este reprezentată de Hultzsch astfel:



(2)

Fenol-alcoolii care se supun la condensare au, în mod practic, mai multe inele cuplate între ele. În cazul fenol-alcoolilor cu patru inele, Greth reprezintă acizii albertolici astfel:

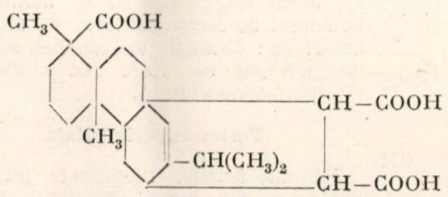


(3)

Condensarea fenol-alcoolilor nu este limitată numai la acizi graşi nesaturaţi sau acizi rezinici. Astfel, C u n e e n, F a r m e r şi K o c h [3] au arătat că saligenina se poate condensa cu cauciucul prin încălzire la 180°C, cu utilizarea toluenului ca solvent. Din spectrul de absorbţie rezultă prezenţa unor compuşi cu structura croman, şi anume la fiecare zece unităţi de izopren din cauciuc se află o saligenină reacţionată. Pe acest principiu s-a putut face vulcanizarea cauciucului cu ajutorul fenol-dialcoolilor de tipul 2,6-dihidroximetil-4-metilfenol (dialcoolul *p*-crezolului).

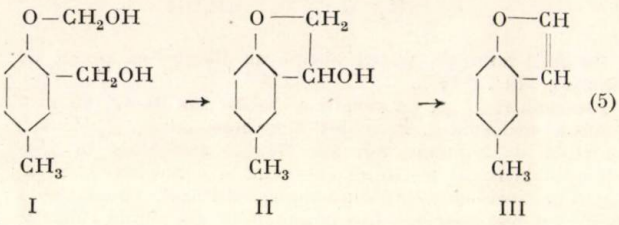
J. S c h e i b e r [4] arată că o astfel de formulare nu pare verosimilă deoarece şi novolacurile în mediu de ciclohexanol se combină cu uleiul de tung ca şi un rezol, deşi scindarea acestora la fenol-alcool nu poate fi luată în consideraţie în condiţiile în care au loc aceste reacţii de modificare.

F. O s c h m a n n [5] interpretează mecanismul reacţiilor de modificare a fenoplastelor ca o adiţie Diels-Alder, pe baza analogiei cu aductul anhidridă maleică — acizi rezinici:



(4)

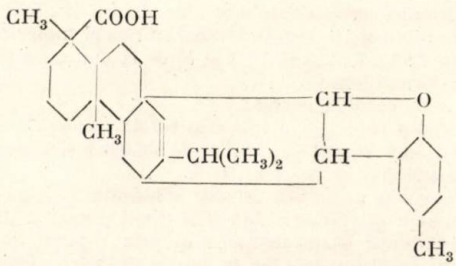
Asemănarea dintre acidul din formula (4) şi acizii albertolici este aşa de mare încît Oschmann nu a ezitat să le atribuie o formulă cu totul asemănătoare, fapt comunicat la primul Congres tehnic internaţional (1 oct. 1947). În sprijinul acestei afirmaţii Oschmann arată că prin condensarea dimetilol *p*-crezolului cu colofoniu se obţin albertoli cu totul comparabili cu albertolii standard. Acest cercetător atribuie dimetilol *p*-crezolului (pe care U l l m a n n şi B r i t t n e r l-au obţinut în stare pură) formula (I); prin încălzire, acest produs este deshidratat treptat mai întîi în II şi apoi în III.



(5)

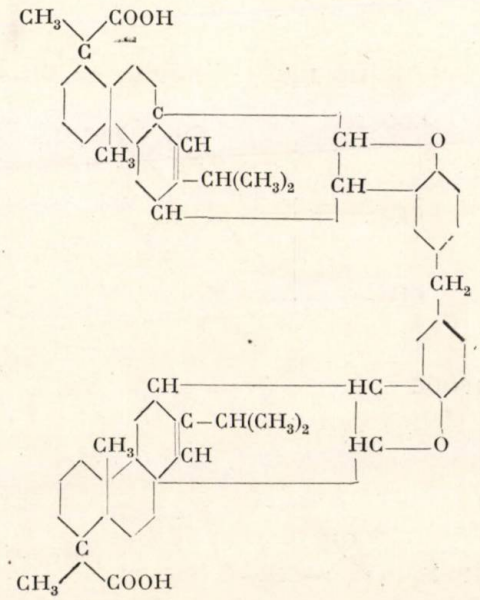
I II III

Deci acidul albertolic are, după Oschmann, structura următoare:



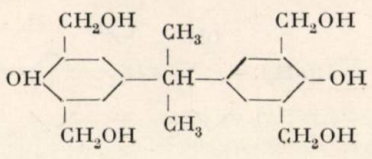
(6)

Aductul standard dat de Oschmann pentru un difenol-tetra-alcoolic cu două molecule de colofoniu are structura următoare:



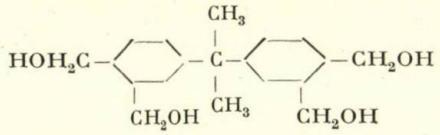
(7)

Pentru unele utilizări practice este necesar ca albertolii sau răşinile maleinice să aibă, pe lîngă culoare deschisă, bună solubilitate în uleiuri sicative şi un punct de înmuiere ridicat. Albertolii obţinuţi din rezoli, colofoniu şi glicerină au deobicei puncte de înmuiere cuprinse între 80 şi 105°C. Acest interval coborît a făcut să se caute alte tipuri de rezoli pentru modificare, dintre care citäm tetra-alcoolul, *p, p'*-dihidroxidifenilpropanului (diana) denumit şi metilol-diana.



(8 a)

Sau, conform interpretării lui Oschmann ar avea structura :



(8b)

Cu acest rezol s-a putut obține un albertol cu punct de înmuiere 140...144°C.

Albertolii realizați cu rezolii crezolilor sau dianei au însă o culoare mai închisă. În scopul ameliorării culorii și ridicării punctului de înmuiere noi am făcut o modificare în plus adăugînd în rezoli pe lîngă colofoniu și anhidridă maleică, bazați pe faptul că rășinile maleinice modificate cu colofoniu (KM) sînt mai deschise la culoare decît albertolii. Rășinile (KM) au în mod obișnuit puncte de înmuiere cuprinse între 75 și 115°C (un tip special are pct. de înmuiere 135...145°C); aceste rășini au dezavantajul că sînt mai scumpe decît albertolii.

Rășinile fenolice modificate obținute de noi au fost preparate : *a*) pornind de la rezoli fenolici cu raport molar fenol-formaldehidă 1 : 2 ; 1 : 2,5 și 1 : 3 și *b*) de la diana cu raport molar diana-formaldehidă 1 : 4.

Reacțiile s-au condus astfel :

1. În colofoniu topit, s-au introdus rezolii, iar acizii albertolici formați s-au tratat cu anhidridă maleică și s-au esterificat cu glicerină sau pentaeritrită.

2. S-au preparat mai întîi aducții anhidridă maleică-colofoniu și apoi s-au introdus rezolii și la sfîrșit glicerina pentru esterificare. Aducții s-au obținut : *a*) prin topirea componentelor și *b*) reacționarea lor în mediu de xilen. Punctele de înmuiere ale celor două tipuri de aducți sînt diferite, deși au cam aceleași cifre de iod și de aciditate (vezi tabela 1). Proprietățile fenoplastelor obținute de noi sînt date în tabela 1. Din această tabelă se vede că au culori mai deschise decît albertolii din rezolii crezolilor sau ai dianei, au puncte de înmuiere mai ridicate (149...162°C) și bună solubilitate în ulei de in, și de ricin la 250...295°C. Se remarcă că produsele obținute din rezolii fenolului sînt mai deschise la culoare decît cele obținute din rezolii dianei sau ai crezolilor.

În literatură noi am găsit numai un singur brevet [6] în care se indică prepararea unor rășini cu compoziție apropiată cu a celor obținute de noi, însă procedeul este diferit. După brevet, prepararea rășinii comportă 4 faze :

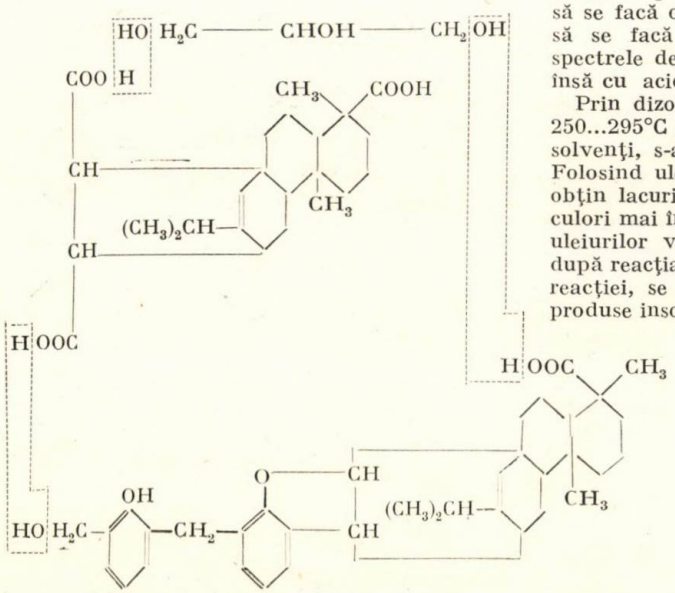
1. Prepararea rezolului din 1 mol fenol și 2 moli formaldehidă în mediu alcalin.
2. Condensarea rezolului cu esterul colofoniului cu glicerină.
3. Prepararea monomerului (aduct neutralizat) anhidridă maleică-colofoniu-glicerină.
4. Condensarea albertolului (produsul reacției, de la punctul 1 și 2) cu monomerul de la punctul 3.

Produsul realizat conform brevetului are un punct de topire de 172°C; nu se indică culoarea și indicele de aciditate al rășinei, nici dacă este sau nu solubilă și ce domenii de utilizare are.

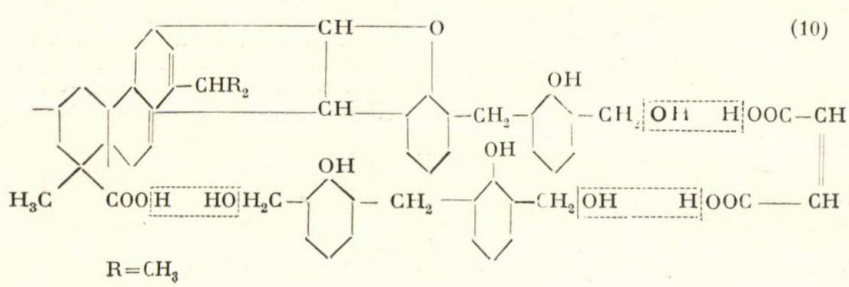
Față de brevet, rășinile preparate de noi, au la bază o gamă mai variată de rezoli și au avantajul de a putea fi obținute numai în două faze :

1. Prepararea rezolilor.
2. Condensarea succesivă cu colofoniu, anhidridă maleică și glicerină în același reactor.

În ce privește structura chimică a rășinilor preparate de noi este de presupus că este destul de complicată, avînd în vedere că, colofoniul nu este o substanță unitară și că posibilitățile de cuplare (rezol-colofoniu și anhidridă maleică — colofoniu plus polialcooli) sînt destul de numeroase și trebuie să fie un amestec de rășini. Prin analogie cu formulele indicate (2, 3, 6, 7) pentru acizii albertolici și (4) pentru aductul anhidridă maleică-colofoniu, presupunem și formarea unor rășini de forma (9) și (10) :



(9)



(10)

Pentru a putea stabili în ce măsură există în compoziția acestor tipuri de rășini, diferiți indivizi chimici, va trebui să se facă o fracționare sistematică și pe fracțiunile izolate, să se facă identificări prin metodele obișnuite, inclusiv spectrele de absorbție ; în acest caz va trebui să se lucreze însă cu acid abietic, respectiv levo-pimaric, pur.

Prin dizolvarea în ulei de in sau de ricin deshidratat la 250...295°C a rășinilor obținute de noi și diluarea în diferiți solvenți, s-au obținut lacuri cu uscare la aer și la cuptor. Folosind uleiul de ricin ca atare la dizolvarea rășinilor, se obțin lacuri care se usucă numai la cuptor și peliculele au culori mai închise. Dizolvarea se poate face și prin adăugarea uleiurilor vegetale menționate, în același reactor, imediat după reacția de esterificare. În acest mod se scurtează durata reacției, se obțin indici de aciditate mici, nu se formează produse insolubile, lacurile sînt mai deschise la culoare, se face economie de combustibil și se micșorează manopera.

Rășinile modificate realizate de noi urmează să fie verificate în ceea ce privește modul de comportare în fabricarea lacurilor și apoi pe peliculele obținute cu aceste lacuri să se facă determinările următoare : viteza de uscare a filmului, rezistența la apă și oxidare (menținerea culorii), duritatea, elasticitatea, adeziunea peliculei pe suport etc. De asemenea, trebuie să se delimiteze domeniul de compatibilitate cu alți polimeri ca : alchidali, clorcauciuc, clorură de polivinil ca atare sau clorurată, eventual nitroceluloză.

Partea experimentală

Rășinile fenolice modificate au fost preparate din rezolii fenolului și ai dianei, după cum urmează :

1. Rezolul dianei (tetra-alcoolul *p, p'*-dihidroxildifenilpropan) modificat cu colofoniu și apoi esterificat cu glicerină sau pentaeritrită.

2. Rezolul dianei modificat cu colofoniu şi anhidridă maleică, esterificaţi cu glicerină.

3. Rezolii fenolului (preparaţi cu raport molar fenolformaldehidă 1 : 2 ; 1 : 2,5 ; 1 : 3) au fost modificaţi cu colofoniu şi anhidridă maleică, esterificare cu glicerină.

Rezolii fenolului au fost modificaţi prin introducerea acestora în aduct anhidridă maleică — colofoniu, obţinut : *a*) prin topire ; *b*) prin reacţionarea anhidridei cu colofoniu în mediu de xilen.

4. Rezolul unui amestec de crezoli (raport molar fenolformaldehidă 1 : 2) modificat cu colofoniu şi anhidridă maleică, esterificat cu glicerină.

I. Materiile prime

a) Colofoniu utilizat are următoarele proprietăţi :

1. Culoare (scara de bicromat) . . .128—256
2. Punct de topire . . . . . 74°C
3. Indice de aciditate 151,4
4. Indice de iod 131
5. Indice de saponificare 183

b) Anhidridă maleică p.a. p.t. 56°C.

c) Fenol tehnic p.t. 40,5°C.

d) Crezol tehnic interval de fierbere 155... 211°C.

e) Diana (*p, p'*-dioxidifenilpropanul). Produsul a fost obţinut de noi prin condensarea fenolului cu acetona în prezenţă de H_2SO_4 72 %. A fost utilizat nerecristalizat, p. t. 153°C.

f) Hidroxid de sodiu tehnic, soluţie de 33 %.

II. Prepararea produselor intermediare

a) Metiloldiana (tetrametiloldiana) *

Aparatura : balon de 750 cm³, prevăzut cu agitator, termometru şi refrigerent ascendent.

Reactanţi :

p, p'-dioxidifenilpropan	100 g
aldehidă formică 35 %	155 g
hidroxid de sodiu 33 %	36 g

Modul de lucru

Se amestecă hidroxidul de sodiu cu o treime din cantitatea de *p, p'*-dioxidifenilpropan şi se introduce în vasul de reacţie peste aldehida formică. Se agită pînă la dizolvare, apoi se adaugă cîte puţin şi sub agitare restul de *p, p'*-dioxidifenilpropan. Soluţia se lasă să stea 4 zile la temperatura de 20...25°C, agitînd în fiecare zi timp de circa 8 ore.

Întreaga masă de reacţie se pune într-o pîlnie de separare şi se adaugă o soluţie de acid sulfuric 1/1 pînă la *p*H = 6,7—7. Se separă stratul de apă, apoi răşina obţinută se spală de două ori cu apă ; se lasă trei ore pentru decantarea apei din emulsie. Răşina se prezintă sub forma unui lichid vîscos şi conţine circa 74 % metiloldiana ; restul este apă cu urme de formaldehidă. Apa decantată conţine circa 0,1 % formaldehidă liberă. Randamentul faţă de diană este 96 %.

b) Rezolii fenolului şi crezolului *

Aparatura : balon de 1 litru, prevăzut cu agitator. termometru refrigerent ascendent.

Reactanţi :

Raport molar	Fenol	Formaldehidă neutralizată 35 %	Hidroxid de sodiu
1 : 2	240 g	440 g	3 g
1 : 2,5	240 g	550 g	3 g
1 : 3	240 g	660 g	3 g

Modul de lucru

Se încălzeşte fenolul împreună cu hidroxidul de sodiu la 50...55°C, apoi se adaugă în interval de 1 $^1/_2$ ore formaldehida ; se ridică temperatura la 60...65°C şi se menţine la această temperatură 5 ore ; apoi se concentrează în vid la 20 mm Hg şi 60°C pînă ce răşina obţinută are o viscozitate de 900 cp şi un conţinut în rezol de circa 80 %.

c) Rezolul p-terţ-butilfenolului

Aparatura : balon de 1 $^1/_2$ litri prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent.

Reactanţi ;

Raport molar	*p*-terţ-butilfenol	Formaldehidă de 35 %	Amoniac de 25 %	Apă
1 : 1	500 g	291 g	90 g	300 g

Modul de lucru

Se pune în balon *p*-terţ-butilfenolul, amoniacul şi apa, apoi se încălzeşte la 70°C şi se adaugă sub agitare aldehida formică. Se ridică temperatura la 75°C menţinîndu-se timp de 3 ore. Se îndepărtează stratul de apă, care se separă, iar răşina obţinută se distilă în vid la 60°C (în lichid) şi 20—25 mm Hg, pînă ce răşina a pierdut toată apa şi a devenit clară.

Răşina obţinută se încălzeşte la 120°C, timp de o oră, după care se toarnă într-o capsulă şi se lasă să se răcească. Răşina are un punct de înmuiere 102°C şi se obţine cu un randament de 90 %. Răşina este neutră (*p*H = 7).

III. Obţinerea fenoplastelor modificate*

Aparatura : balon de un litru, prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator, termometru.

Reactanţi : colofoniu, metiloldiana, rezol fenolic, sau rezol crezolic, anhidrida maleică, glicerina sau pentaeritrita, catalizatorul.

Modul de lucru

Se topeşte colofoniu la 130°C prin încălzire în baie de ulei şi se adaugă metiloldiana sau rezolul fenolic. Se ridică temperatura la 150°C, treptat şi se menţine această temperatură 4 ore. Se adaugă glicerina şi se face esterificarea timp de 12 ore la 250...260°C. Prin adăugare de catalizator, de exemplu oxid de magneziu, esterificarea se poate face în circa 4 ore la aceeaşi temperatură. După acest timp se determină indicele de aciditate şi punctul de înmuiere al răşinei. Indicele de aciditate să fie de preferinţă sub 20, iar punctul de înmuiere peste 100°C. Răşina trebuie să fie transparentă, de culoare deschisă şi să nu lipească.

Urmînd modul de lucru de mai sus s-au făcut 23 răşini a căror reţetă de preparare şi caracteristici sînt date în tabelele 1 şi 2.

Observaţii

Răşinile 1 şi 2 au fost făcute după modul de lucru de mai sus.

Răşina 3 este răşina 2, care a fost distilată în vid timp de 1 oră (200°C, 25 mm Hg). Se observă că punctul de înmuiere al răşinei creşte, de la 144 la 146°C.

Răşina 4 este lucrată după modul de lucru obişnuit, cu deosebirea că s-a mărit cantitatea de glicerină ; indicele de aciditate scade foarte puţin, de la 14,5 la 10.

Răşina 5 s-a obţinut adăugînd anhidridă maleică imediat după atingerea temperaturei de 150°C, care se menţine timp de 4 ore, şi apoi se adaugă glicerina. Răşina obţinută este mai deschisă la culoare, decît probele fără anhidridă şi necesită un timp de esterificare de numai 6 ore şi are un punct de înmuiere mai ridicat.

Răşina 6 a fost făcută înlocuind glicerina pentru esterificare cu pentaeritrita, care însă a sublimat în parte, în timpul reacţiei, şi deaceea indicele de aciditate este mai mare.

Răşina 7 s-a lucrat în mod obişnuit, adăugîndu-i-se în plus odată cu glicerina şi MgO drept catalizator.

Răşina 8 este răşina 7, care a fost distilată în vid, 1 oră (200°C, 25 mm Hg). Răşina devine mai clară, iar punctul de înmuiere creşte.

Răşina 9 este răşina făcută cu rezol-fenolic, căreia i s-a adăugat şi anhidridă maleică ; esterificarea s-a făcut cu glicerină în prezenţa de MgO.

*) După FIAT 1077

Tabela 1

Nr. crt.	Unit. g/mol	Colofoniu	Metilol diana	Rezol. fenolic	Anhidră maleică	Glicerină	Pentaeritrită	MgO catalizator	Culoarea (iod)	Toluen 20°C	Benzen 20°C	Alcool 20°C	Ulei în 60°C	Ulei în 250... 295°C	Ulei ricin 60°C	Ulei ricin 250... 295°C.	Ind. aciditate	Ind. iod	Durata esterificare h	Pct. înmuiere °C	Observații
1	gr. mol.	270 (0,69)	36 (0,07)	—	—	30 (0,3)	—	—	4640	sol.	sol.	insol.	sol.	sol.	sol.	sol.	13	156	12	128	
2	,,	270 (0,69)	50 (0,1)	—	—	30 (0,3)	—	—	3594—4640	parț. insol.	parț. insol.	insol.	parț. insol.	sol.	parț. insol.	sol.	14,7	155	12	144	
3	,,	270 (0,69)	50 (0,1)	—	—	30 (0,3)	—	—	215—278	sol.	sol.	insol.	parț. insol.	sol.	parț. insol.	sol.	14,5	153	12	146	distilat vid 1 oră
4	,,	270 (0,69)	50 (0,1)	—	—	35 (0,38)	—	—	71-100	parț. insol.	parț. insol.	insol.	parț. insol.	parț. sol.	parț. insol.	sol.	10	156	12	144	
5	,,	256,5 (0,66)	45 (0,096)	—	13,5 (0,13)	35 (0,38)	—	—	36—46	sol.	sol.	insol.	parț. insol.	sol.	parț. insol.	sol.	26	153	6	149	
6	,,	270 (0,69)	45 (0,096)	—	—	—	28 (0,2)	—	71-100	sol.	sol.	insol.	parț. insol.	sol.	parț. insol.	sol.	66	185	6	132	sublimat ceva anhidridă maleică
7	,,	270 (0,69)	50 (0,1)	—	—	35 (0,38)	—	0,8 (0,02)	103—124	sol.	sol.	insol.	sol.	sol.	sol.	sol.	14	180	11	140	
8	,,	270 (0,69)	50 (0,1)	—	—	35 (0,38)	—	0,8 (0,02)	100—127	sol.	sol.	insol.	parț. insol.	sol.	parț. insol.	sol.	12	180,1	11	146	distilat vid 1 oră 15 minute
9	,,	256 (0,66)	—	50 (0,5)	14 (0,14)	40 (0,43)	—	0,8 (0,02)	46—60	sol.	sol.	insol.	insol.	sol.	parț. insol.	sol.	17	151,4	9	160	
10	,,	253 (0,65)	45 (0,096)	—	17 (0,17)	38,5 (0,42)	—	0,9 (0,02)	127—167	sol.	sol.	insol.	parț. insol.	sol.	parț. sol.	sol.	27	155	12	154	
11	,,	250 (0,64)	45 (0,096)	—	20 (0,2))	40 (0,43)	—	0,9 (0,02)	215—278	insol. parț.	parț. insol.	insol.	insol.	sol.	insol.	sol.	12,5	154	4,40	160	
12	,,	253 (0,65)	—	50 (0,5)	17 (0,17)	38,5 (0,42)	—	0,9 (0,02)	36—46	parț. insol.	parț. insol.	insol.	insol.	sol.	insol.	sol.	16,5	162	2,30	159	
13	,,	250 (0,64)	—	50 (0,5)	20 (0,2)	43 (0,46)	—	0,9 (0,02)	36—46	parț. insol.	parț. insol	insol.	parț. insol.	sol.	insol.	sol.	14,9	178	1,35	172	CO_2
14	,,	250 (0,64)	—	50 (0,5)	20 (0,2)	43 (0,46)	—	0,9 (0,02)	36—46	parț. insol.	parț. insol.	insol.	insol.	sol.	insol.	sol.	37	152	1,30	164	CO_2
15	,,	250 (0,64)	—	50 (0,5)	20 (0,2)	46 (0,48)	—	0,9 (0,02)	128—256—	sol.	sol.	insol.	insol.	sol.	parț. sol.	sol.	44	156	1,15	156	CO_2

1—Metiloldiana s-a preparat luîndu-se un mol fenol la patru moli formaldehidă; 2 — Rezolul fenolic s-a preparat luîndu-se un mol fenol la doi moli formaldehidă: experiența 9, 12, 13, 14, 15, 19, 21, 22; 2 1/2 moli formaldehidă; experiența 16; trei moli formaldehidă; experiența 17; 3 — Cifrele puse în paranteză reprezintă moli; 4 — Probele 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, sînt făcute în atmosferă de CO_2; 5 — Proba 14 este făcută prin adiționarea rezolilor în aductul anhidridă maleică — colofoniu și apoi esterificarea cu glicerină în prezență de MgO; 6 — Proba 15 este făcută la fel ca proba 14, numai că aductul anhidridă maleică — colofoniu s-a făcut în xilen; 7 — Soluțiile pentru determinarea culorii au fost făcute luîndu-se o parte rășină la o parte cloroform la probele 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8,9,10 și 15; la probele 2, 11, 12, 13, 14 s-a luat o parte rășină la 2,5 cloroform, deoarece nu se dizolva în raport 1:1; 8 — Soluțiile în toluen, benzen și alcool au fost făcute la temperatura de 20°, luîndu-se o parte rășină la două părți solvent; 9 — Soluțiile în ulei de in crud și ulei de ricin au fost făcute la temperatura de 60° respectiv 250...295°C, luîndu-se o parte rășină la două părți ulei; 10 — Rezolul crezolului s-a preparat cu raport molar crezol-formaldehidă de 1:2, iar cel din *p*-terț-butilfenol cu raportul molar 1:1; 11 — Punctele de înmuiere s-au făcut prin metoda inel și bilă.

Tabela 2

Nr. crt.	Unit. g/mol	Colofoniu	Metilol diana	Rezol fenolic	Rezol crezolic	Rezol p. t.-butilfenol	Anh. mal.	Glicerină	Pentaeritrită	MgO	Culoare iod	Ulei in	Toluen 20°C	Benzen 20°C	Alcool	Ulei in 60°C	Ulei in 295°C	Ulei ricin 60°C	Ulei ricin 295°C	Ind. acid.	Ind. iod	Durata esterificare h	Pct. înm. °C	Observaţii
16	g/mol	256 (0,66)	—	50 (0,5)	—	—	14 (0,14)	40 (0,43)	—	0,9 (0,02)	128	—	part. sol.	part. sol.	ins.	ins.	sol.	part. sol.	sol.	31,3	—	1,15	174	CO_2 2,5 mol ald. form.
17	,,	256 (0,66)	—	50 (0,5)	—	—	14 (0,14)	40 (0,43)	—	0,9 (0,02)	46	—	part. sol.	part. sol.	ins.	ins.	sol.	ins.	part. sol.	41	—	1,25	nu	CO_2 3 moli ald. form.
18	,,	256 (0,66)	—	—	—	45 (0,33)	14 (0,14)	35 (0,38)	—	0,4 (0,01)	71—100	—	sol.	sol.	ins.	part. sol.	sol.	part. sol.	sol.	21,35	—	4,30	139,5	CO_2
19	,,	270 (0,69)	—	50 (0,5)	—	—	—	40 (0,43)	—	0,4 (0,01)	128	—	sol.	sol.	ins.	part. sol.	sol.	part. sol.	sol.	9,6	—	4	128	CO_2
20	,,	270 (0,69)	50 (0,1)	—	—	—	—	35 (0,38)	—	0,4 (0,01)	167	—	part. sol.	part. sol.	ins.	part. sol.	sol.	part. sol.	sol.	—	—	4	139	CO_2
21	,,	256 (0,66)	—	50 (0,5)	—	—	14 (0,14)	40 (0,43)	—	0,4 (0,01)	46	600	sol.	sol.	ins.	sol.	sol.	sol.	sol.	22	134,1	2	—	CO_2, ulei în adăugat la 250°C
22	,,	256 (0,66)	—	50 (0,5)	—	—	14 (0,14)	40 (0,43)	—	0,4 (0,01)	46	600	sol.	sol.	ins.	sol.	sol.	sol.	sol.	21,6		3	—	CO_2 idem
23	,,	256 (0,66)	—	—	50	—	14 (0,14)	40 (0,43)	—	0,4 (0,01)	215—278	—	sol.	sol.	ins.	ins.	parţ. ins.	ins.	parţ. ins.	19,8	—	4	163	CO_2

Răşina 10 este făcută cu metiloldiană şi cu o cantitate mărită de anhidridă maleică. Esterificarea s-a făcut cu glicerina în prezenţă de MgO.

Răşina 11 este făcută cu metiloldiana cu o cantitate şi mai mare de anhidridă maleică.

Răşina 12 este preparată din rezol-fenolic cu o cantitate mărită de anhidridă maleică faţă de proba 9. Prin mărirea cantităţii de anhidridă maleică, culoarea se deschide, iar timpul de esterificare scade.

Răşina 13 este făcută cu rezol-fenolic, cu o cantitate şi mai mare de anhidridă maleică şi în atmosferă de CO_2.

Răşina 14 s-a obţinut preparînd întîi aductul colofoniu-anhidridă maleică prin încălzire la 150°C timp de 2 ore, după care s-a adăugat rezolul fenolic şi s-a încălzit încă 2 ore la 150°C. Esterificarea s-a făcut cu glicerină în prezenţă de MgO. După o oră şi 30 minute, masa începe să se întărească şi a trebuit să se întrerupă reacţia deşi indicele de aciditate era mare.

Răşina 15 este făcută tot cu aduct colofoniu-anhidridă maleică, folosind însă xilen drept solvent *); s-a încălzit 2 ore la 150°C, s-a adăugat rezolul fenolic şi s-a încălzit încă 2 ore la 150°C. Esterificarea s-a făcut cu glicerină în prezenţă de MgO, după îndepărtarea xilenului. Răşina are tendinţă de întărire şi de aceea s-a întrerupt reacţia după 1 1/4 ore cu toate că indicele de aciditate este mare.

Răşina 16 este obţinută din rezol fenolic cu 2,5 moli aldehidă formică; are un punct de înmuiere ridicat 174°C şi este de culoare foarte deschisă. Răşina s-a întărît în balon înainte ca reacţia de esterificare să fie terminată, de aceea indicele de aciditate este mare.

Răşina 17 este preparată cu rezol fenolic cu 3 moli de aldehidă formică, este de culoare foarte deschisă şi are un punct de înmuiere ridicat, care însă nu se poate determina; răşina se întăreşte în balon şi are un indice de aciditate mare.

Răşina 18 este făcută cu *p*-terţ-butilfenol, este mai închisă la culoare decît aceea făcută cu rezol-fenolic, are punct de înmuiere 139°C, este solubilă în solvenţi aromatici, white-spirit şi uleiuri sicative.

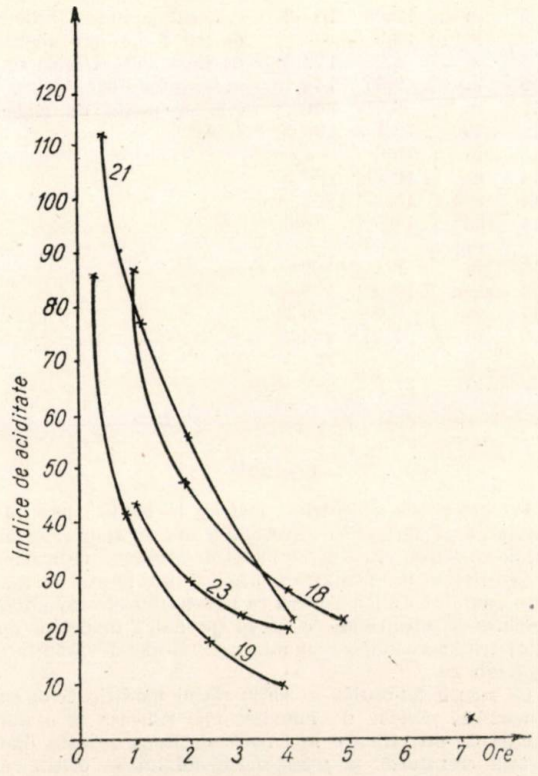


Fig. 1. Timpul de esterificare în prezenţă de catalizatori MgO la răşinile fenolice modificate nr. 18, 19, 21, 23

*) După lucrarea: G. Brus şi colaboratori, Peintures, Pigments, Vernis, 28, 783—88, 1952.

Răşina 19 este făcută cu rezol-fenolic cu 2 moli de aldehidă formică fără adaos de anhidridă maleică ; are un punct de înmuiere mic de 128°C şi un indice de aciditate scăzut. Răşina este solubilă în solvenţi aromatici la 20°C şi în uleiuri sicative la 250...295°C.

Răşina 20 făcută pe bază de metiloldiană fără anhidridă maleică, are un punct de înmuiere de 139°C, nu este decît parţial solubilă în solvenţi aromatici, iar în uleiuri sicative se dizolvă complet la 295°C.

Răşina 21 s-a preparat cu rezol-fenolic cu 2 moli de aldehidă formică, căreia i s-a adăugat după 2 ore de esterificare ulei de in, în raport 1 : 2 şi s-a încălzit 15—20 minute la 295°C. Produsul obţinut este solubil în solvenţi aromatici şi white-spirit, are indicele de aciditate 22 şi o viscozitate de 12.500 cp.

Răşina 22 s-a preparat la fel ca răşina 21 ; perioada de esterificare fiind de 3 ore. Prin mărirea perioadei de esterificare indicele de aciditate a scăzut foarte puţin, în schimb viscozitatea a crescut la 19.500 cp.

Răşina 23 s-a preparat pe bază de rezol crezolic cu raport molar crezol-formaldehidă de 1 : 2 ; se obţine o răşină mai închisă la culoare cu pct. de înmuiere 163°C solubilă în solvenţi aromatici, parţial solubilă în ulei de in la 295°C.

În fig. 1 se vede variaţia indicelui de aciditate în funcţie de timp ; esterificarea este practic terminată în 2—4 ore.

În tabela 3 se dau indicii de aciditate şi de iod la cîteva din răşinile preparate după ce au fost dizolvate în uleiuri vegetale, prin încălzire la 250...295°C, timp de 15—20 minute.

Tabela 3

Răşini dizolvate în uleiuri vegetale în raport 1 :2

Răşina nr.	Uleiul	Ind. acid.	Ind. iod	Observaţii
5	in	12,05	152,8	Uleiul de in are indice de iod 175,8, iar uleiul de ricin 85,6. Uleiul de in are indice de aciditate 1,7, iar uleiul de ricin 4,29.
6	in	18,9	—	
8	in	8,75	174,3	
9	in	9,87	146,1	
12	in	8,95	166	
12	ricin	13,1	108,2	
13	in	10,6	—	
14	in	10,35	167,3	
14	ricin	13,2	102,7	
14	ricin des.	14,5	86,6	
16	in	8	169,5	
16	ricin	13,9	107,6	
17	in	9,05	160,3	
20	in	7,85	165,7	
21	in	22	134,1	
22	in	21,6	—	

Concluzii

1. Prin folosirea anhidridei maleice la modificarea albertolilor, pe bază de rezoli ai fenolului sau ai dianei, se obţin răşini de culori deschise şi cu punct de înmuiere ridicat.

2. Cantitatea de anhidridă maleică nu poate fi mărită peste o anumită limită pentru că la esterificarea cu glicerină se produce o solidificare a masei (probabil încep să apară legături tridimensionale) înainte ca indicele de aciditate să ajungă sub 20.

3. Cu rezolii fenolului se obţin răşini modificate de culori mai deschise, puncte de înmuiere mai ridicate şi o durată a reacţiei de esterificare mai mică, decît cu rezolul dianei ; cu rezolii crezolului şi *p*-terţ-butilfenolului se obţin răşini de culori mai închise.

4. Cu aductul colofoniu — anhidridă maleică, preparat în prealabil atît prin topire cît şi în solvent (xilen) răşinile obţinute în final au cifre de aciditate mari pentru că răşinile încep să se solidifice la 250° înainte ca reacţia de esterificare să fie terminată.

Deci, ordinea de adăugare a reactanţilor are importanţă obţinîndu-se răşini diferite în cele două procedee de lucru adoptate ;

a) adăugarea anhidridei maleice împreună cu rezolii în colofoniu topit şi esterificarea cu polialcooli ;

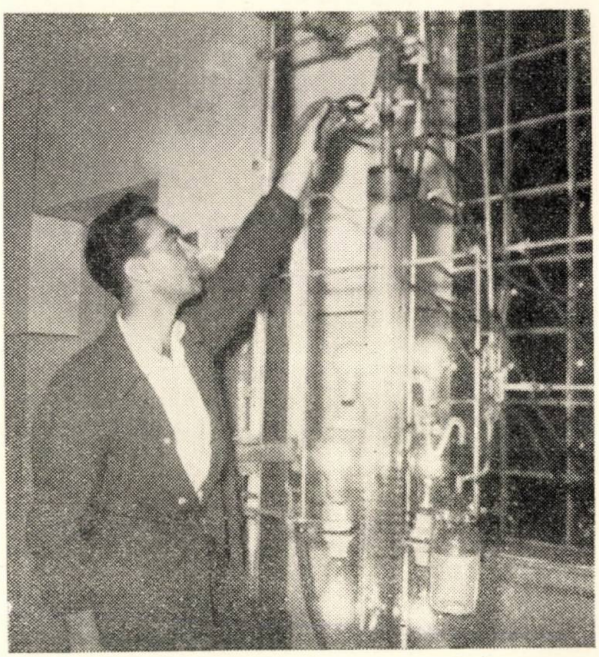
b) prepararea în prealabil a aductului colofoniu-anhidridă maleică în care se adaugă rezolii şi apoi esterificarea.

5. Albertolii obţinuţi prin modificarea cu anhidridă maleică devin parţial insolubili după esterificare cu polialcooli ; nu se dizolvă complet în hidrocarburi aromatice, uleiuri sicative sau semisicative chiar încălzind pînă la aproximativ 150°C. În uleiurile menţionate, răşinile devin solubile numai prin încălzire între 250...295°C. Răşinile modificate cu uleiuri se dizolvă apoi în hidrocarburi aromatice şi white-spirit, la temperatura camerei, ceea ce dovedeşte că a avut loc o reacţie chimică între răşini şi uleiuri.

6. Prin introducerea uleiurilor vegetale imediat după reacţia de esterificare şi încălzire în continuare la 295°C. se obţin produse cu indice de aciditate mic şi nu se mai formează părţi insolubile ; totuşi indicii de aciditate sînt ceva mai mari decît în cazul dizolvării răşinii finite în uleiuri sicative (v. tabelele 1, 2, 3). Avantajul procedeului este că se scurtează durata reacţiei de modificare a răşinilor cu uleiuri vegetale, care pot fi adăugate înainte ca indicele de aciditate să fie suficient de scăzut.

Bibliografie

[1] *Hultzsch K.* : J. prakt. chem. 168, 275, 1941.
[2] *Greth A.* : Kunststoffe, 31, 345, 1941.
[3] *Cuneen J. I., Parmer E. H.* şi *Koch H. P.* : Rubber. Chem. Techn. 17, 277—284, 1944.
[4] *Scheiber J.* : Künstliche Harze, pag. 554, 1943.
[5] *Oschmann F.* : Peintures, Pigments, Vernis, nr. 3, martie 1949, pag. 93—95.
[6] *Krumbhaar Wm.* : P.U.S. 2545150 din 13 martie 1951, C. A. 1951, 8293c).



Aspecte din laboratoarele ICECHIM

DETERMINAREA FUNCȚIEI DE DISTRIBUȚIE MOLECULARĂ LA POLICAPROLACTAMĂ PRIN REPARTIZAREA SELECTIVĂ ÎN SISTEME LICHIDE NEMISCIBILE

Ing. I. MINȚER și ing. SIMONA BIRNBAUM

VALOAREA gradului mediu de polimerizare este o indicație insuficientă pentru a aprecia calitatea unui produs macromolecular. După cum se știe, în practică apar de multe ori diferențe de comportare la produse finite ce provin din șarje de polimeri cu aceleași greutăți moleculare medii. Așa dar, pe lîngă gradul de polimerizare, care reprezintă o medie a gradelor de polimerizare ale diferitelor sorturi de molecule cuprinse în produsul respectiv, apare ca foarte util să cunoaștem în ce raport cantitativ stau între ele diferitele grupe dimensionale de molecule ce compun acel material. Pentru aceasta se determină „funcția de distribuție moleculară" prin fracționarea polimerului respectiv, pe grupe de macromolecule cu greutate moleculară apropiată.

Pe baza acestor considerente ne-am propus în lucrările noastre, aplicarea unei metode corecte, adică selective și reproductibile, de fracționare pentru polimerul de policaprolactamă și determinarea distribuției moleculare în cazul unor mostre date.

După cum se va vedea din lucrarea de față studiile noastre ne-au dus la aprofundarea unor aspecte și la investigarea unor căi neabordate în literatură.

Metodele clasice de fracționare a produșilor macromoleculari se bazează întotdeauna pe faptul că proprietăți ca : solubilitate, absorbție, sedimentare etc, sînt posedate inegal de către diferitele categorii de molecule care se găsesc în produșii respectivi. Astfel fracționarea unui produs poate fi efectuată pe baza diferenței de solubilitate a moleculelor cu dimensiuni diferite (dizolvare fracționată sau precipitare fracționată), pe baza diferenței vitezei de sedimentare într-un cîmp centrifugal, etc.

Dizolvarea fracționată nu este în general o metodă suficient de selectivă, iar în cazul policaprolactamei ea este inaplicabilă întrucît presupune folosirea unor filme foarte subțiri — filme obținute prin evaporarea unei soluții de polimer — ori se știe că policaprolactama este solubilă numai în lichide greu volatile (metacrezol, acid sulfuric, acid formic, etc).

Precipitarea fracționată, adică dizolvarea polimerului și apoi precipitarea pe porțiuni prin adaos de nesolvent — a fost studiată pentru policaprolactamă.

Metoda este greoaie, fiind necesar un timp lung pentru atingerea echilibrului de precipitare ; de asemenea, datorită unui efect de antrenare a moleculelor mici de către cele mari, fracțiile superioare nu sînt omogene și deci nu se poate determina distribuirea reală a polimerului.

Metoda echilibrului de sedimentare este puțin aplicată la poliamide dat fiind domeniul relativ restrîns de greutăți moleculare al acestor produși.

Metoda repartizării polimerului în două straturi lichide. Printre metodele noi de fracționare descrise recent în literatură și care presupun în majoritate aparatură specială, se relevă un procedeu interesant, puțin pretențios din punct de vedere aparativ și cu o bună capacitate de separare a fracțiilor. Procedeul constă în repartizarea succesivă a polimerului în două faze lichide nemiscibile, cînd are loc fracționarea lui, întrucît coeficientul de repartiție (legea fazelor) variază cu greutatea moleculară.

Procedeul a fost aplicat pentru nylon de către Taylor [1], care a utilizat cuplul de lichide fenol-apă la 70°C. Taylor a separat prin acest procedeu un număr mare de fracții. Metoda are însă inconveniente : temperatura de lucru ridicată de 70°, asociată cu un timp foarte lung de separare a fazelor (cîte 12 ore la fiecare extracție), atrag pericolul degradării polimerului. Date cu privire la degradarea poliamidelor în fenol, la cald, au fost publicate de Davidov [2].

Metoda de solubilizare selectivă a polimerului, după gradul de polimerizare, în două straturi, a fost încercată cu succes, pentru policaprolactamă de către Gordijenko [3] folosind alt cuplu de lichide : crezol-benzină, la 50°C. Metoda este mai rapidă (cîte 30 minute aproximativ pentru fiecare separare de faze) și mulțumitor reproductibilă.

Mai recent, după ce noi reluasem lucrarea lui Gordijenko, a apărut în literatură o nouă metodă de fracționare elaborată tot de el. Metoda folosește titrarea turbidimetrică. Ea este expeditivă, dar presupune o aparatură de lucru specială.

Aparatul lucrării de față

Comparînd datele de literatură în scopul alegerii unui mod de lucru pentru determinarea funcției de distribuție moleculară la policaprolactamă, ne-am oprit la metoda de funcționare prin repartizarea succesivă a polimerului în două straturi lichide.Noi am pornit de la lucrarea lui Gordijenko care preconizează după cum am văzut sistemul ternar *m*-crezol-polimer-benzină. În articolul publicat în [3] de către Gordijenko, se dă principiul general al metodei și rezultatele obținute prin efectuarea extracțiilor la 50°C, fără a se descrie însă tehnica de laborator. Noi am pus la punct o metodă de lucru stabilind mai întîi o aparatură adecvată unor determinări exacte și apoi procedura optimă pentru toate detaliile de manipulare, care în cazul acestor lucrări de o extremă finețe au o importanță deosebită. Ținînd seamă de pericolul degradării polimerului prin menținerea lui prelungită la cald [2], noi am schimbat temperatura de lucru de la 50°C (aplicată de Gordijenko), la 25°C. Ca urmare am stabilit condițiile de lucru corespunzînd noii temperaturi.

De asemenea, am studiat bazele teoretice ale metodei. Am determinat în lucrarea de față curba binodală în diagrama ternară pentru amestecul polimer-*m*-crezol-benzină, stabilind și cîteva linii de legătură ale acestei curbe, la temperatura de 25° la care am efectuat noi fracționările. Vom descrie mai departe amănunțit modul de lucru. Menționăm că pînă în prezent nu s-au publicat în literatură date cu privire la curba de echilibru și poziția conodelor, pentru sistemele ternare cu care am lucrat noi.

În sfîrșit în cadrul lucrării de față noi am încercat pentru fracționarea polimerului de policaprolactamă și un alt cuplu de lichide, nestudiat în literatură, cuplul fenol-benzină la 49...50°C. Sistemul ternar polimer-fenol-benzină, de această dată se comportă asemănător cu cel discutat mai înante, polimer-*m*-crezol-benzină. Noi am determinat și pentru acest sistem, pentru prima dată, curba binodală. Fracționările pe care le-am efectuat în acest sistem vor fi discutate mai departe. Încercările de fracționare cu sistemul fenol-benzină se încadrează în intenția noastră inițială de a înlocui *m*-crezolul (propus în lucrarea lui Gordijenko) cu un alt solvent potrivit, substanță chimică unitară. Dat fiind însă că fenolul produce în timp degradări ale polimerului prin fenolize [2], studiul nostru trebuie în același timp să stabilească durata înlăuntrul căreia aceste degradări nu devin sensibile pentru falsificarea funcției de distribuție.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

A. Determinarea funcției de distribuție moleculară cu sistemul ternar polimer-*m*-crezol-benzină

a) Determinarea curbei binodale a sistemului

Pentru a face clară metoda de lucru folosită credem că este necesar să reamintim cîteva noțiuni legate de problema sistemelor ternare și a legii fazelor. Am arătat mai înainte că fracționarea poliamidelor : polihexametilenadipamină sau policaprolactamă, prin repartizarea polimerilor respectivi în două

straturi lichide se efectuiază lucrînd cu sisteme ternare : polimer-fenol-apă [1] polimer-*m*-crezol-benzină [3].

Pentru reprezentarea grafică a acestor sisteme se foloseşte diagrama ternară, triunghiul echilateral Gibbs-Helmholtz : vîrfurile triunghiului reprezentînd componenţii puri, (fig. 1).

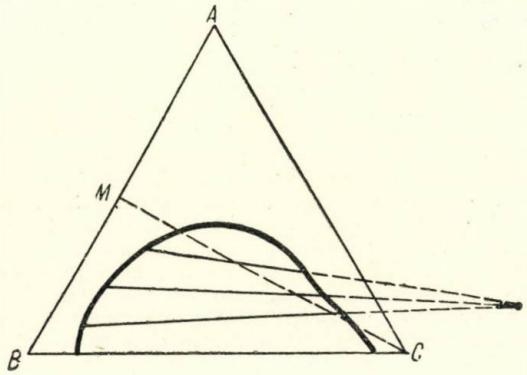


Fig. 1

Orice compoziţie a amestecului ternar este reprezentată de un punct în interiorul triunghiului. Compoziţia corespunzătoare unui punct *M*, se citeşte după Rooseboom, ducînd paralele la cele trei laturi ale triunghiului şi măsurînd pe cele trei laturi în sensul ales convenţional segmentele delimitate.

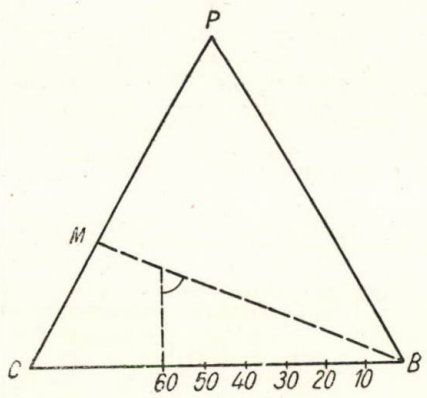


Fig. 2.

Oricărui sistem ternar îi corespunde la o temperatură şi o presiune constantă, o curbă de echilibru, curba binodală, care delimitează zona de solubilitate totală a celor trei componenţi,

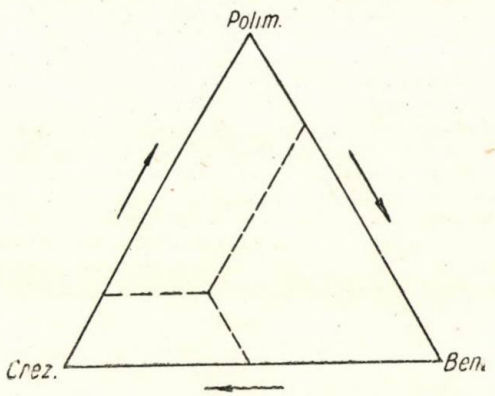


Fig. 3.

de zona coexistenţei a două faze nemiscibile (în interiorul curbei).

Curba binodală trece prin punctele care reprezintă cîte două straturi la echilibru. Liniile ce unesc compoziţiile celor două straturi la echilibru sînt linii de legătură-conode.

Dacă la o soluţie de $A + B$, de compoziţie M se adaugă component C, grafic, compoziţia descrie treptat o linie care uneşte punctul M cu vîrful C. La tăierea curbei de echilibru, amestecul celor doi componenţi se tulbură (începe zona cu două faze nemiscibile) ; adăugînd în continuare component C, pînă în m- pe conoda PR sistemul se repartizează în două straturi lichide a căror compoziţie P, R, la temperatura respectivă este dictată de un coeficient de repartiţie K. Raportul dintre cantităţile celor două straturi este invers proporţional cu raportul distanţelor Pm, mR.

Determinarea cîtorva conode experimental, pentru un sistem dat, face posibilă aflarea poziţiei altor conode prin interpolări (metode grafice etc).

Pentru a avea loc la o scară convenabilă curba binodală a amestecului polimer-*m*-crezol-benzină noi am folosit numai o porţiune din suprafaţa diagramei ternare, porţiune cuprinsă între limitele de compoziţie în care ne încadrăm cu determinările efectuate, (v. fig 3). Pentru ducerea liniilor de diluţie (adaos de benzină în cazul nostru) pornind de la soluţii de polimer în *m*-crezol de diferite concentraţii, am calculat cu ajutorul funcţiilor trigonometrice unghiul α pe care îl face linia de diluţie respectivă cu o perpendiculară pe latura crezol-benzină şi segmentul pe care îl taie linia respectivă de diluţie pe perpendiculara dusă la latura *Cr-B* în punctul cu 60 % crezol (o limită aleasă a diagramei noastre).

Astfel am calculat că pentru linia de diluţie a unei soluţii de 3 % unghiul α are 88°,32′ şi segmentul amintit măsoară 2,34 cm.

Pentru o soluţie 3,38 % ... $\alpha = 88°,42'$ segment = 2,61cm.
Pentru o soluţie 4,00 % ... $\alpha = 87°,29'$ segment = 3,87 cm.
(vezi diagrama 1)

Modul de lucru pentru determinarea practică a curbei binodale

Se dizolvă policaprolactama în *m*-crezol, astfel încît să rezulte soluţii de diferite concentraţii (exact cunoscute) (punctul M în schiţa noastră).

Se introduce o cantitate exact cunoscută dintr-o soluţie de ex. de compoziţie 3 %, într-o pîlnie de separare. Pîlnia este prevăzută cu manta pentru circuitul apei termostatate.

Se introduce, la 25°, benzină (p.f. 80...100°), se agită energic. Ne deplasăm pe linia de diluţie fig. 1. La apariţia unei tulburel se notează exact compoziţia amestecului, pe diagramă, acesta este un punct al curbei binodale (v. diagrama 1). Se adaugă în continuare benzină şi se agită după fiecare adaos, pînă ce amestecul tulbure se separă la repaos în 2 straturi clare (sîntem pe conoda 1). Se separă mecanic cele două straturi. Se cîntăresc exact ; se evaporă în vid benzina din stratul superior. Se cîntăreşte soluţia crezolică rămasă. Se precipită total polimerul conţinut aci, adăogînd de şase ori volumul metanol, şi de trei ori volumul clorură de sodiu 0,5 %. Se filtrează, se usucă, se cîntăreşte cantitatea de polimer trecută în stratul superior. Astfel avem toate datele pentru a calcula compoziţia procentuală şi a reprezenta pe diagramă stratul superior (diagrama 1). Compoziţia stratului inferior rezultă din bilanţul de materiale, se reprezintă şi ea pe diagramă. Se unesc punctele care reprezintă cele două straturi (linia trece evident şi prin punctul care reprezintă amestecul ce s-a separat în cele două straturi).

Procedînd astfel cu soluţii de diferite concentraţii s-au mai determinat conodele 2,3 şi cîteva puncte aflate pe curba binodală. Datele efective ale lucrării sînt trecute în tabela 1.

Desigur, polimerul nefiind o substanţă molecular perfect omogenă, s-ar putea ca poziţia liniilor de legătură, conodele determinate de noi, să nu fie perfect identice de la un tip de material la altul. Cu toate acestea determinările efectuate de noi sînt de un mare folos în practicarea metodei alese, făcînd posibilă orientarea cu aproximaţie foarte bună în operaţiile efectuate. De exemplu, am arătat la început că în cadrul metodei de lucru cu cuplul crezol-benzină, se realizează o extracţie treptată a polimerului în stratul superior. Cu ajutorul curbei binodale, în speţă a liniilor de legătură, se poate cunoaşte anticipat compoziţia celor două straturi lichide obţinute la introducerea benzinei într-o soluţie de polimer de o anumită concentraţie, deci mai precis se va putea şti

Tabela 1

Determinarea curbei binodale pentru sistemul: P — Cr — B.

Nr. crt.	Cantit. de polimer	Cantit. de *m*-crezol	Conc. P/Cr	Benzină adaos	Compoziție la tulbureală			Compoziția amestecului ce separă în 2 straturi			Compoziția strat superior			Compoziția strat inferior			Conoda nr.
					P	Cr	B	P	Cr	B	P	Cr	B	P	Cr	B	
	g	g	%	g	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1	1,136	36,23	3,039	42,50	—	—	—	1,42	45,3	53,2	0,58	42,8	56,6	4,34	54,1	41,6	1
2	0,7790	22,24	3,38	22,84	—	—	—	1,69	48,5	49,8	0,798	45,6	53,5	3,79	54,9	41,1	2
3	1,257	24,45	4,89	23,04	—	—	—	2,57	50,06	47,1	0,78	44,2	55,0	4,08	55,2	40,8	3
4	1,096	34,96	3,039	36,4	1,5	48,6	49,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
5	0,779	22,23	3,38	22	1,73	49,4	48,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

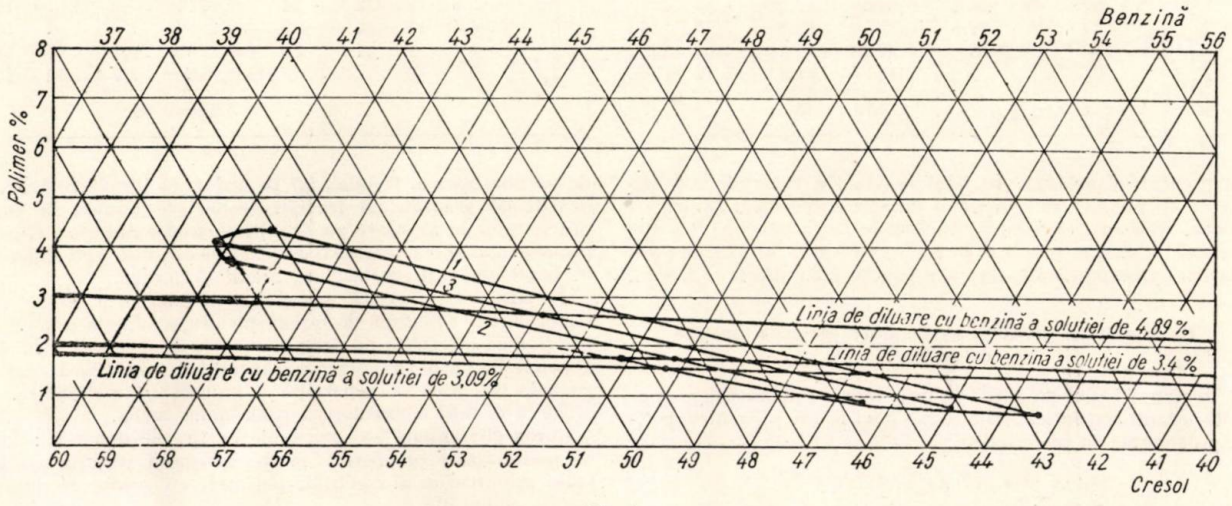


Fig. 4.

cită benzină trebuie introdusă pentru a obține în stratul superior cantitatea de polimer dorită.

În tabela 1 sînt date rezultatele determinărilor efectuate pentru stabilirea conodelor. Punctele respective sînt trecute pe diagrama 1.

b) Fracționarea polimerului de policaprolactamă

Aparatura. La început am lucrat după indicațiile din articolul lui Gordijenko, [3] într-un cilindru gradat cu șlif (100—250 cm³). Separarea stratului superior am făcut-o prin sifonarea lui, cu ajutorul presiunii unui gaz inert (N_2, CO_2 etc) direct în balonul de recepție al fracției respective. Întrucît însă cu acest sistem de lucru, este practic imposibil să separăm perfect cele două straturi, am renunțat și am adoptat separarea în pîlnie. S-a lucrat cu două pîlnii de separare, prevăzute cu cămașe de termostatare. Este necesar ca diametrul pîlniei să fie relativ mic și constant de-a lungul lungimii pîlniei, pentru a putea obține ușor uniformitatea temperaturii în masa de lucru. Extracțiile s-au efectuat alternativ în una din cele două pîlnii, stratul inferior rezultat la fiecare etapă în pîlnia *1*, se golește în pîlnia *2*, iar stratul superior se trece într-un balon cu șlif tarat. În pîlnia *2* se continuă extracția după cum se va arăta mai departe. Soluția din balon se distilă în vid pentru îndepărtarea benzinei și apoi se prelucrează conform celor de mai jos.

Modul de lucru

Se lucrează cu o soluție aproximativ 5% (concentrația exact cunoscută) obținută prin dizolvarea în *m*-crezol la temperatura camerei a 1—3 g polimer uscat ținut în vid pe P_2O_5 pînă la greutate constantă.

Extracția. Soluția se introduce în pîlnia *1*. Se aduce la 25° și se adaugă benzină (diagrama 1 linia de diluție respectivă) pînă ce se atinge aproximativ compoziția punctului resp., pe conoda *3* (diagrama 1). În acest caz, conform coeficientului de repartiție care dictează poziția conodei 3, vom obține în stratul superior o fracție polimeră în cantitate de aproximativ 10—15% din cantitatea totală de polimer dizolvat (acest lucru se calculează anticipat folosind curba binodală determinată de noi). Se agită energic, apoi se lasă 30 minute pentru separare. Se scurge stratul inferior în pîlnia *2*, iar stratul superior se introduce într-un balon pentru a fi prelucrat în continuare.

În pîlnia *2*, avem un amestec de polimer, *m*-crezol, benzină, în cantități ce pot fi ușor apreciate (folosind de asemenea curba binodală). În ce privește proporția *m*-crezol, rezultă de obicei în straturile inferioare soluții concentrate 6—7% polimer-crezol. Pentru a putea lucra pe aceeași linie de diluție (v. diagrama 1), se adaugă în pîlnia *2*, *m*-crezol pentru a obține aci iar o soluție de aproximativ 5% polimer-crezol. Se pornește cu această soluție o nouă extracție, adăugînd iar benzină pînă la întretăierea liniei de diluție, pe care ne aflăm, cu conoda *3*, pe care vrem să lucrăm. Se agită bine conținutul pîlniei, se lasă aproximativ 30 minute și apoi cu straturile separate se procedează ca mai înainte. În felul acesta în stratul superior am extras iar o cantitate de polimer de 10—15%, etc.

Prelucrarea straturilor superioare extrase

După cum am spus, stratul superior este un amestec de crezol-polimer-benzină. Se îndepărtează benzina prin distilare în vid, într-o diluție în șlifuri. După îndepărtarea benzinei, se trece la precipitarea totală a polimerului din soluția crezolică rămasă. Se trece această soluție în vasul de precipitare, spălînd cantitativ balonul, întîi cu *m*-crezol și apoi cu metanol. În vasul de precipitare metanolul total introdus este de 6 ori volumul soluției crezolice. Se adaugă pentru precipitare integrală (mai ales la fracțiile prime inferioare) de 3 ori

volumul, soluţiei NaCl 0,5 %. Precipitatul obţinut se filtrează cantitativ pe creuzet Gooch G_4, tarat, se spală cu metanol apos (70 %) şi apoi cu metanol. Se usucă în vid, la 60°, pînă

Tabela 2

Datele brute ale fracţionării (1)

1,3643 g polimer uscat soluţie crezolică 5 %

Extracţie	Adaos crezol cm³	Adaos benzină cm³	Volumul straturilor superior cm³	Volumul straturilor infer. cm³	Polimer extras (fracţia polim.) g	Polimer extras (fracţia polim.) %	Viscoz. relativă η_{rel}	Grad mediu de polimerizare P
A_1		36	25	36,5	0,21666	15,87	1,47	111
B_1	5	11	22	30,5	0,1995	14,62	1,49	114
C_1	5	18	25	28,5	0,2360	17,29	1,55	133
D_1	6	13	20	27,5	0,1850	13,56	1,56	134
E_1	8	11	39	5	0,2622	19,20	1,61	146
F_1	0	0	0	0	0,1617	11,85	1,72	176
					1,260	93		

Tabela 3

Datele brute ale fracţionării (2)

2,7217 g polimer uscat soluţie crezolică 5 %

Extracţia	Adaos de crezol cm³	Adaos benzină cm³	Volum straturi super. cm³	Volum straturi infer. cm³	Fracţia polimer extrasă strat superior g	Fracţia polimer extrasă strat superior %	Viscozit. relativă η_{rel}	Grad de polimer P
A_2		71	29	93	0,3005	10,7	1,44	103
B_2	5	16	31	83	0,3308	12,2	1,48	114
C_2	5	11	34,5	64,5	0,3460	12,7	1,52	124
D_2	5,5	13	33	50	0,3635	13,2	1,57	135
E_2	5,5	13	31	37,5	0,2993	11	1,60	143
F_2	5,5	13	32	24	0,2711	9,9	1,615	147
G_2	5,5	11	26	22	0,1904	7	1,64	154
H_2	9	32	44	19	0,2750	10,1	1,67	162
I_2	0	0			0,2100	7,7	1,74	178
					2,5866	94,7		

la greutate constantă. În felul acesta s-a determinat cantitatea de polimer ce constituie fracţia respectivă. Datele de lucru, pentru cele două fracţionări efectuate pe aceeaşi mostră se dau în tabela 2 şi 3. Recuperarea se face cu pierderi de aproximativ 5 % care se repartizează uniform pe fracţii.

Determinarea greutăţii moleculare medii la fracţiile de polimer

Pentru calculul gradului de polimerizare al fracţiilor separate, s-a utilizat formula lui L o e p e l m a n [5] pentru policaprolactamă în *m*-crezol:

$$\log N = 1{,}217 \cdot Z_\eta + 4{,}211$$

$$N = 7\,P$$

$$Z_\eta = \frac{m}{c}\left(\sqrt[3]{\eta_{rel}} - 1\right)$$

$m = 3$

c = conc. g/l

η_{rel} = visc. rel.

de polimerizare al fracţiei, iar pe ordonată jumătate din procentul de greutate al fracţiei respective adunat la suma procentelor în greutate ale fracţiilor scoase anterior. (Presupunînd în mod convenţional că fracţiile obţinute sînt simetrice în jurul greutăţii moleculare medii măsurate).

În tabela 4 şi 5 se dă calculul punctelor prin care se trasează curba integrală de repartiţie după datele celor două fracţionări efectuate pe aceeaşi mostră de polimer. În diagramele din fig. 5 şi 6 s-au reprezentat după indicaţiile de mai sus curbele integrale de repartiţie a greutăţilor moleculare. Se observă o bună asemănare a celor două curbe.

Curba diferenţială se construieşte în coordonatele: grad de polimerizare pe abscisă, iar pe ordonată variaţia procentului gravimetric al fracţiilor polimere cu gradul de polimerizare, (dm/dP).

Pentru trasarea curbei diferenţiale de repartiţie se poate proceda prin diferenţierea curbei integrale în punctele respective (practic se determină panta tangentei la curbă dm/dP

Tabela 4

Punctele prin care se trasează curba integrală (1) de repartiţie în greutate

Fracţia	Grad mediu polimer P	Procent gravimetric %	Ordonata punctului pe curba integrală
A_1	111	17,4	0,174/2 = 0,087
B_1	114	15,89	0,174 + 0,159/2 = 0,25
C_1	133	18,56	0,174 + 0,159 + 0,185/2 = 0,42
D_1	134	14,83	0,174 + 0,159 + 0,185 + 0,148/2 = 0,59
E_1	146	20,47	0,174 + 0,159 + 0,185 + 0,148 + 0,204/2 = 0,77
F_1	176	13,07	0,174 + 0,159 + 0,185 + 0,148 + 0,20 + 0,13/2 = 0,93
		100,0	

S-au determinat viscozităţile relative la soluţii 0,5 g/100 cm³ polimer în *m*-crezol la 25,0°C, într-un viscozimetru Ostwald (capilara ∅ = 1,2 mm).

c) Stabilirea distribuţiei moleculare

Datele fracţionării se reprezintă grafic prin curba integrală şi curba diferenţială de repartiţie.

Curba integrală se construieşte într-o diagramă cu coordonatele: grad de polimerizare pe abscisă, procente gravimetrice ale fracţiilor pe ordonată. Punctele prin care se trasează curba integrală se găsesc însemnînd pe abscisă gradul mediu în punctele ce corespund gradelor de polimerizare ale fracţiilor). Aceasta nu este însă o metodă prea exactă şi rapidă.

Noi am adoptat de aceea o altă metodă [3] după care se procedează astfel: se consideră că graniţa dintre două fracţii învecinate consecutive este tocmai la mijloc între gradele medii de polimerizare constatate la aceste fracţii. Acest „grad de polimerizare-graniţă" se determină astfel: se împarte la doi diferenţa dintre gradele de polimerizare a două fracţii consecutive şi rezultatul se adună, respectiv se scade, la gradele de polimerizare ale celor două fracţii învecinate (exemplificare în tabelele 6 şi 7).

Tabela 5

Punctele prin care se trasează curba integrală (2) de repartiție în greutate

Fracția	Grad de polimer P	Procent gravim. %	Ordonata punctului pe curba integrală
A_2	103	11	0,11/2 = 0,055
B_2	114	13,2	0,11 + 0,13/2 = 0,176
C_2	124	13,2	0,11 + 0,13 + 0,13/2 = 0,308
D_2	135	13,9	0,11 + 0,13 + 0,13 + 0,139/2 = 0,44
E_2	143	11,6	0,11 + 0,13 + 0,13 + 0,139 + 0,116/2 = 0,572
F_2	147	10,5	0,11 + 0,13 + 0,13 + 0,139 + 0,116 + 0,10/2 = 0,68
G_2	154	7,8	0,11 + 0,13 + 0,13 + 0,139 + 0,116 + 0,10 + 0,078/2 = 0,77
H_2	162	11	0,11 + 0,13 + 0,13 + 0,139 + 0,116 + 0,10 + 0,078 + 0,11/2 = 0,86
I_2	178	7,6	0,11 + 0,13 + 0,13 + 0,136 + 0,116 + 0,10 + 0,078 + 0,11 + 0,076/2 = 0,96
		100,0	

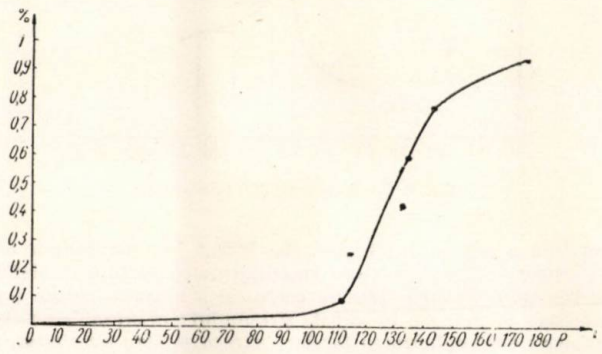


Fig. 5. Curba integrală (1) de repartiție

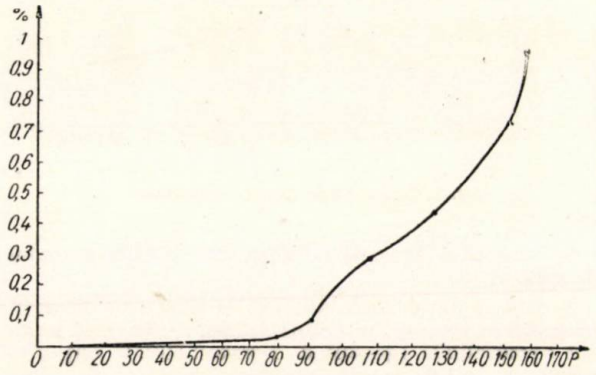


Fig. 6. Curba integrală (2) de repartiție

Tabela 6

Date pentru construirea curbei diferențiale de repartiție, în greutate (I)

1. Fracțiile separate		A_1	B_1	C_1	D_1	E_1	F_1
2. Procent gravimetric al fracțiilor	%	17,4	15,89	18,56	14,83	20,47	13,07
3. Gradele de polimerizare ale fracțiilor	P	111	114	133	134	146	176
4. Gradele de polimerizare limită între fracții	Pl	109,5 ⟷ 112,5 ⟷ 123,5 ⟷ 133,5 ⟷ 140 ⟷ 161 ⟷ 191					
5. Diferența între gradele de polimerizare ale fracțiilor	ΔP	3	11	10	6,5	21	30
6. Înălțimea dreptunghiului desenat pentru fracțiile respective	% / ΔP	5,8	1,445	1,856	2,28	0,976	0,436

Se trec pe abscisă gradele de polimerizare, iar pe ordonată raportul $\%/\Delta P$ dintre procedeul în greutate al fracției respective și diferența între gradele de polimerizare de la granițele a două fracții consecutive. Pentru fiecare fracție se construește pe diagramă un dreptunghi : baza dreptunghiului este diferența ΔP între gradele de polimerizare, de granița a două fracții consecutive ; înălțimea dreptunghiului se află împărțind procentul gravimetric al fracției respective la diferența ΔP. Punctul reprezentativ al fracției pe diagramă, se va afla pe dreptunghiul figurat ca mai sus și va avea drept coordonate : grad mediu de polimerizare al fracției ca abscisă, înălțimea dreptunghiului ca ordonată. Curba diferențială de de repartiție se trasează prin aceste puncte ce reprezintă fracțiile separate, astfel încît suprafețele tăiate din dreptunghiuri să se afle în cea mai mare parte în interiorul curbei (demonstrat în diagramele 7 și 8.

Tabela 7

Data pentru construirea curbei diferenţiale de repartiţie în greutate (II)

1. Fracţiile separate		A_2	B_2	C_2	D_2	E_2	F_2	G_2	H_2	I_2
2. Procent gravimetric al fracţiilor	%	11	13,25	13,2	13,9	11,95	10,55	7,83	11	7,66
3. Gradele medii de polimerizare ale fracţiilor	P	103	114	124	135	143	147	154	162	178
4. Grad de polimerizare limită între fracţii	Pl	97,5←o→108,5←o→119←o→129,5←o→139←o→145←o→150,5←o→158←o→170←o→186								
5. Diferenţa dintre gradele de polimerizare ale fracţiilor	ΔP	11	10,5	10,5	9,5	7	5	7	12	16
6. Înălţimea dreptunghiului desenat pentru fracţiile respective	$\frac{\%}{\Delta P}$	1	1,26	1,25	1,46	1,65	2,1	1,12	0,915	0,478

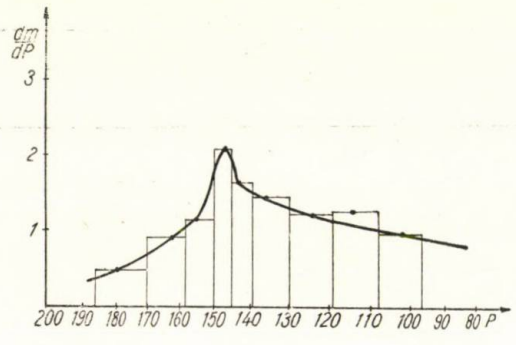


Fig. 7. Curba diferenţială (1) de repartiţie

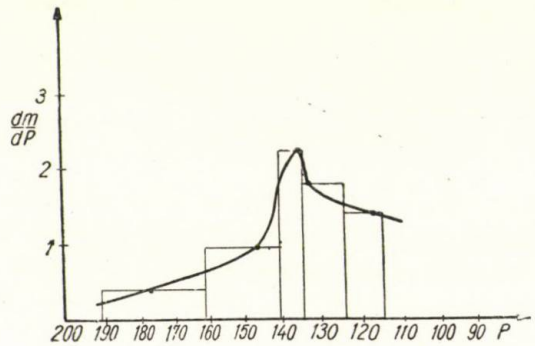


Fig. 8. Curba integrală (2) de repartiţie

Se constată şi la curbele diferenţiale o bună asemănare de alură.

Se constată din curbele obţinute în urma a două serii de fracţionări pe aceeaşi mostră de policaprolactamă, că metoda este reproductibilă (gradul de reproductibilitate obţinut de noi este cam cel ce rezultă din exemplele citate de Gordijenko).

B. Determinarea funcţiei de distribuţie moleculară cu sistemul ternar polimer-fenol-benzină

a) Curba binodală

În lucrarea de faţă s-a experimentat şi un alt cuplu de lichide fenol-benzină pentru fracţionarea polimerului policaprolactamă. La început s-a determinat şi în acest caz curba binodală a sistemului ternar. S-a lucrat la temperatura de 49° (superioară temperaturii miscibilitate perfectă a fenolului cu benzină). Pentru trasarea curbei şi a cîtorva conode s-a procedat la fel ca în cazul sistemului *m*-crezol-benzină-polimer ; aci prelucrarea fazelor extrase pentru precipitarea polimerului, a fost efectuată după indicaţiile găsite în articolul lui T a y l o r (care a folosit fenolul în alt sistem ternar), şi anume : dizolvarea soluţiei fenolice de polimer (după evaporarea benzinei) în alcool etilic şi apoi precipitarea cu un volum foarte mare de apă fierbinte (25 de ori volumul soluţiei fenolice). Datele extracţiilor efectuate pentru stabilirea curbei binodale sînt trecute în tabela 8 şi în diagrama din fig. 9. Dat fiind efectul de degradare în fenol (despre care vom vorbi mai departe) se constată că poziţia liniilor de legătură este cam neregulată. Cu toate acestea, ele servesc cu o aproximaţie mulţumitoare la aprecierea cantităţilor de componenţi la extracţie.

Tabela 8

Determinarea curbei binodale pentru sistemul : P—F—B

Nr. crt.	Cantit. de polimer	Cantit. de fenol	Conc. P/F	Benzină adaos	Compoziţia la tulbureală			Compoziţia amestecului ce separă în 2 straturi			Compoziţia stratului superior			Compoziţia stratului inferior			Conoda nr.
					P	F	B	P	F	B	P	F	B	P	F	B	
	g	g	%	g	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1	1,51	29	4,95	15,9				3,26	62,6	34,2	0,26	55	44,7	4,7	65,5	29,8	1
2	2,93	70,5	3,99	41,4				2,55	61,4	36,1	0,31	5,75	4,42	3,99	63,6	32,4	p
3	2,80	46,7	5,66	29,66				3,54	59	37,5	0,12	52,7	4,72	5,1	63,2	31,6	2
4	2,92	69,5	4,02	41				2,57	61,2	36,2	0,30	57	42,7	3,85	64,4	31,9	s
5	2,8	46,34	5,7	28,3				3,62	59,8	36,6	0,13	4,72	52,6	4,97	64,7	30,3	3
6	2,92	69,5	4,02	36	2,7	64	33,2										
7	1,46	50	2,84	30	1,79	61,4	37										

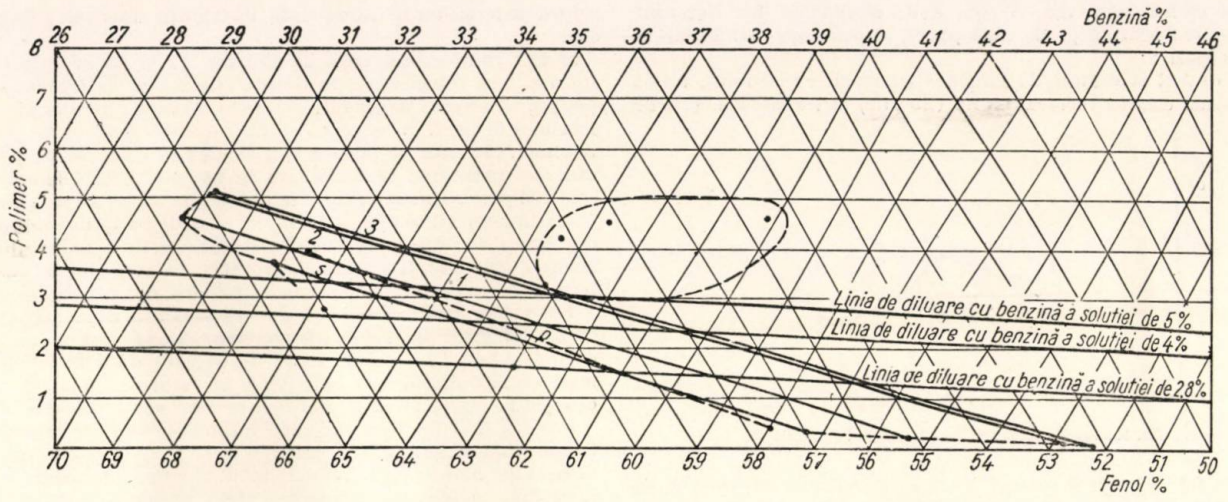


Fig. 9

b) Fracționarea policaprolactamei în fenol-benzină

S-a fracționat aceeași mostră de polimer cu care s-au făcut determinările în sistemul *m*-crezol-benzină.

S-au făcut două serii de fracționări.

Fracționarea I, prima efectuată în fenol a durat aproximativ trei săptămîni. Fracționarea II a fost efectuată numai în 6 zile.

S-a pornit seria de fracționări cu o soluție de aproximativ 4 %P/F (după curba binodală reiese că diluînd această soluție pînă la întretăierea cu conoda *1*, se extrage în stratul superior aproximativ 5 % din cantitatea totală de polimer aflată în sistem). Pentru fracțiile următoare consecutive, s-a corectat corespunzător procentul polimer-fenol al soluțiilor de pornire la aproximativ 3 %, pentru a obține fracții de 10—20 % în greutate (după indicațiile curbei binodale).

Modul de lucru este identic cu cel expus la fracționările în *m*-crezol. Datele determinărilor sînt trecute în tabelele 9 și 10.

Pe baza acestor date s-au construit curbele respective de distribuție în greutate și anume diagramele din fig. 10 și 12, reprezentînd funcția de distribuție pentru polimerul care a suferit un timp mai îndelungat acțiunea fenolică și diagramele din fig. 11 și 13 reprezentînd funcția de distribuție pentru polimerul la care contactul cu fenolul a fost redus la minimum posibil cerut de efectuarea lucrărilor de fracționare (5 zile).

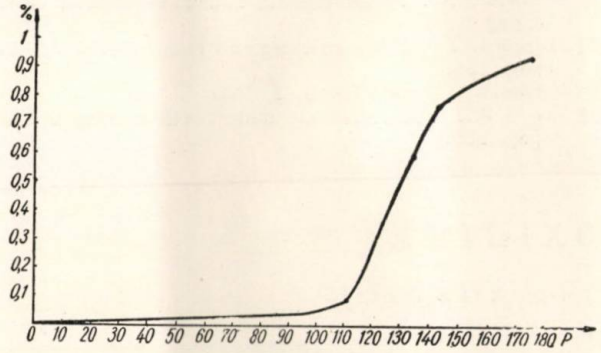


Fig. 10. Fracționarea cu fenol. Curba integrală (1)

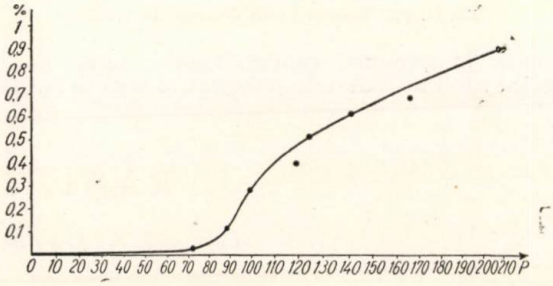


Fig. 11. Fracționarea cu fenol. Curba integrală (2)

Examinînd curbele din fig. 12 și 13 de fracționare în sistemul fenol-benzină pe de o parte ,i pe acesta în comparație

Tabela 9

Fracționarea (1) cu fenol-benzină

Procent gravimetric	5,5	6,26	9,23	12,35	17,5	20,7	14,9	13,58
Grad mediu de polimerizare : P	80	92	95	107	127	137	152	159

Tabela 10

Fracționarea (2) cu fenol-benzină

Procent gravimetric	5,35	11,75	5,86	10,5	12,76	11,13	9,05	5	8,2	20,7
Grad de polimerizare : P	72	88	94	99	119	124	141	166	170	208

cu curbele din fig. 7 şi 8 de fracţionare în sistemul *m*-crezol-benzină pe de altă parte, se pot trage următoarele concluzii :

a) Atît la durata de contact prelungit cu fenolul, adică atunci cînd se lucrează lent (20 zile) la fracţionări (curba

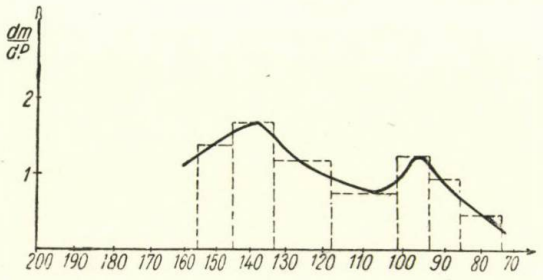


Fig. 12. Fracţionarea cu fenol. Curba diferenţială (1)

din fig. 12), cît şi atunci cînd se lucrează cu maximum de viteză posibilă (5 zile) (curba din fig. 13), curbele de distribuţie obţinute (fig. 12, 13), nu prezintă profilul normal al curbelor din fig. 7 şi 8, pentru fracţionarea în sistemul *m*-crezol-benzină, ci au o formă cu totul specială, cu două maxime, datorită degradărilor fenolitice care produc schimbări fundamentale în distribuţia iniţială a greutăţilor moleculare în

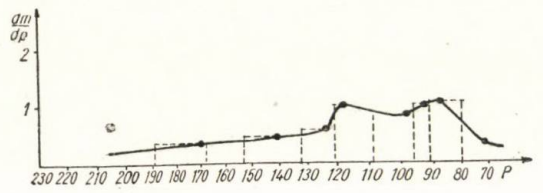


Fig. 13. Fracţionarea cu fenol. Curba diferenţială (2)

polimer. În asemenea condiţii folosirea sistemului fenol-benzină falsifică rezultatele şi nu poate fi luată în considerare pentru determinarea funcţiei de distribuţie într-un polimer dat.

b) Din compararea curbelor din fig. 12 şi 13 cu cele din fig. 7 şi 8 se constată că în timpul operaţiilor de fracţionare polimerul suferă degradări datorită acţiunii prelungite a fenolului la cald. Se observă că sînt afectate gradele de polimerizare, ele fiind deplasate spre domeniul gradelor de polimerizare mai mici. Dar cum era de aşteptat, acest fenomen este mai pronunţat în cazul primei fracţionări care a fost efectuată într-un timp mai îndelungat. Aci degradările produse duc la o distribuţie moleculară complet diferită a polimerului analizat (fig. 12). La fracţionarea (II), se constată de asemenea prezenţa fenomenului de degradare datorit fenolului.

Fiind efectuată numai în 5 zile, se constată după aspectul curbei integrale de repartiţie din fig. 12, că fenomenul de degradare fenolitică nu afectează de această dată moleculele mări ele rămînînd să contribuie ca atare la funcţia de distribuţie moleculară a probei, aşa cum reiese din fig. 11.

Această situaţie ne-a sugerat continuarea acestor cercetări în sensul unei examinări a modului în care variază funcţia de distribuţie moleculară pe parcursul cineticii de degradare (hidroliză, acidoliză, fenoliză, etc), a policondensatelor. Aceasta ar aduce o contribuţie în lămurirea contraversii Flory-Corşac [6] cu privire la polidispersia în poliamide şi mecanismul după care se produce degradarea aceasta.

Bibliografie

[1] *Taylor G. B.* : J. of the Amer. Chem. Soc., martie 1947, pag. 638.
[2] *Davidov V.* : Faserforschung und Textiltechnik, 1953, *10*, 412.
[3] *Gordijenko A.* : Faserforschung und Textiltchnik, *4*, 1953, 499.
[4] *Gordijenko A.*: Faserforschung und Textiltechnik 1955, *3*, pag. 10.5
[5] *Loepelman F.* : Faserforschung und Textiltechnik, *4*, 1954 pag. 155.
[6] *Korşac V.*: Uspehi Himii, *2*, 1952.
[7] *Griehl W.*: Faserfoschung und Textiltechnik, 6,1955, pag. 260.

RĂŞINI EPOXIDICE

Chim. FELICIA STOENESCU şi ing. RAUL MIHAIL

În ultimii 5—6 ani s-a dezvoltat într-un ritm rapid o nouă clasă cu răşini sintetice, — numite epoxidice — după grupa funcţională caracteristică pe care o conţin în moleculă.

Răşinile epoxidice s-au impus prin proprietăţile lor :
— adeziune,
— rezistenţă chimică,
— proprietăţi electroizolante,

În privinţa preţului de cost, ele suportă concurenţă cu alte mase plastice.

Domeniile de utilizare sînt :
— adezivi,
— răşini pentru turnare,
— stratificate cu fibre de sticlă,
— lacuri,
— plastifianţi şi stabilizatori.

Utilizarea răşinilor epoxidice ca adeziv duce în primul rînd la rezolvarea multor probleme dificile impuse de tehnica modernă, de exemplu lipire de metale feroase cu neferoase, îmbinare de metale cu sticlă, porţelan, mase plastice şi în al 2-lea rînd duce la importante economii de metale neferoase, ca staniu şi cupru.

Pentru turnare, răşinile epoxidice se utilizează în special în industria electrotehnică.

Lacurile epoxidice sînt superioare altor lacuri prin rezistenţa chimică, duritatea, flexibilitatea, şi aderenţa pe care le posedă.

Răşinile epoxidice se obţin prin condensarea unui alcool sau fenol polivalent cu o substanţă care conţine grupa epoxi sau care este capabilă printr-o reacţie ulterioară, să formeze această grupare.

Dintre alcooli şi fenoli polivalenţi se utilizează glicerina, rezorcina, *p,p'*-dioxi-difenil-metanul, *p,p'*-dioxi-difenil-propanul, etc.

Substanţele purtătoare a grupei epoxi folosite curent sînt epiclorhidrină şi glicerin-diclorhidrină.

Actualmente, răşinile epoxidice introduse în industrie sînt în majoritatea cazurilor obţinute prin policondensarea epiclorhidrinei cu *p,p'*-dioxi-difenil-propanul.

După cum se ştie, epiclorhidrina se prepară după un procedeu relativ modern din propilenă (clorură de alil-glicerin-diclorhidrină).

Este interesant de notat că şi difenilol-propanul obţinut prin condensarea fenolului cu acetonă provine tot din propilenă (via cumen).

Se înţelege astfel că disponibilitatea propilenei este un factor important în fabricarea economică a acestei noi clase de răşini sintetice.

Prin policondensarea difenilol-propanului cu epiclorhidrina se formează polieteri liniari, cu greutăţi moleculare între 300—5000.

Macromoleculele conțin grupe terminale epoxidice și grupe hidroxilice secundare de-a lungul lor. Ele sînt capabile să reacționeze cu :

— amine,
— acizi policarboxilici sau anhidridele lor,
— alcooli, fenoli,

pentru a trece în stadiu tridimensional.

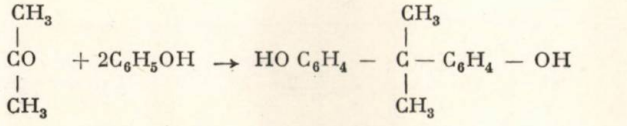
*

În cadrul Institutului de Cercetări Chimice „ICECHIM" s-a studiat condensarea epiclorhidrinei și glicerin-diclorhidrinei cu mai mulți polifenoli.

Dintre lucrările noastre prezentăm prepararea difenilol-propanului și studiul condensării acestei substanțe cu epiclorhidrină și glicerin-diclorhidlrină.

1. *P,P'*-DIOXI-DIFENIL-PROPANUL (DIFENILOL-PROPAN-DIAN).

p, p'-dioxi-difenil-propanul se prepară prin condensarea fenolului cu acetonă, în mediu puternic acid.



Condensarea este de tip trimolecular.

În literatura mai veche, cele mai multe metode indică folosirea acidului clorhidric [1, 2, 3, 4] ca mediu de reacție. Condensarea are loc la 40...50°C în timp variind de la cîteva zile la cîteva săptămîni. Se lucrează cu exces mare de fenol, care se separă, după reacție, prin distilare.

Difenilol-propanul obținut are p.t. = 151...152°C.

Informații mai noi arată că viteza reacției de condesare se poate mări considerabil combinînd acțiunea acidului clorhidric sau bromhidric cu aceea a unor tiol-acizi ca acidul β-tiol-propionic [5, 6] și acidul tioglicolic [6].

În aceste condiții, la 30...40°C, reacția poate fi considerată terminată după 1,5 ore. Transformarea fenolului în dian se situează în jur de 50 %.

Alte procedee folosesc acidul sulfuric concentrat, [7, 8, 9, 10]. În acest caz se lucrează cu un mic exces de acetonă la 30...45° ; timpul de reacție este 1—40 ore.

În laborator s-au reprodus variantele indicate de literatură și anume :

— condensare în mediu de acid clorhidric.
— condensare în mediu de acid clorhidric și acid tioglicolic.
— condensare în mediu de acid sulfuric.

În afară de aceasta s-a studiat influența acidului tioglicolic asupra condensării fenolului cu acetona în mediu de acid sulfuric. S-a constatat că viteza reacției de condensare crește mult în prezența acidului tioglicolic.

Partea experimentală

Condensarea fenolului cu acetonă în prezența acidului tioglicolic s-a făcut în aceleași condiții cu reacția în mediu de acid sulfuric adăugîndu-se de la început acidul tioglicolic și anume : într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu agitator, refrigerent, termometru și pîlnie de picurare, s-au introdus 1,55 moli fenol, 4,8 moli acid sulfuric sub formă de soluție 72,5 % și acid tioglicolic. Un mol acetonă s-a adăugat la început sau s-a picurat în timp de 1 oră temperatura menținîndu-se între 20...30°C, după cum se va menționa pentru fiecare încercare în parte.

Cînd reacția s-a considerat terminată, s-a separat prin filtrare precipitatul format, s-a spălat și s-a uscat.

Discutarea rezultatelor

S-a studiat efectul următorilor parametri asupra conversiei fenolului la difenilol-propan și asupra purității produsului :

— modul de introducere a acetonei,
— cantitatea de acid tioglicolic,
— temperatura de reacție,
— timpul de reacție.

Rezultatele obținute s-au comparat cu cele realizate în aceleași condiții fără acid tioglicolic și se dau în tabela 1. După cum se vede, lucrîndu-se fără acid tioglicolic se obține o conversie a fenolului de 55 % și un produs cu p.t. = 153... 155°C (încercările nr. 2, 3).

a) Modul de introducere a acetonei (încerc. 4, 5, 6, 7, 8).

S-au obținut conversii de circa 73 %, atunci cînd acetona s-a introdus în întregime de la începutul reacției, față de 68 % transformare a fenolului la încercările făcute prin picurarea acetonei în timp de 1 oră. Puritatea produsului este aceeași în ambele cazuri, p.t. = 152...154°C.

b) Cantitatea de acid tioglicolic (încercările 9, 13, 14).

Concentrația acidului tioglicolic în mediul de reacție s-a variat între 0,10, 0,05 și 0,02 %.

Dacă se urmăresc încercările 9, 13, 14 se constată că în toate cazurile s-au obținut produse de aceeași puritate (p.t. = 152...154°C) cu aceeași transformare a fenolului de 70—72 %.

c) Temperatura de reacție (încerc. 15, 16, 7, 8).

Cu creșterea temperaturii crește și viteza de reacție. Astfel la 50°C s-a obținut în timp de 1 oră, conversia de 72%, care atinge în 3 ore 30°C. Difenilol-propanul preparat astfel este colorat în galben-roz și are p.t. = 147°C.

Fără acid tioglicolic s-a obținut la 50°C în timp de 1 oră un dian cu p.t. = 146°C, deci de aceiași puritate și o conversie de circa 61 %.

d) Timpul de reacție (încerc. 7, 8, 9, 10, 11, 12).

Încercările pentru stabilirea timpului de reacție au fost făcute la temperatura de 25...30°C.

Urmărindu-se rezultatele în tabela 1, se vede că conversia crește de la 70—72 % la 3 ore, pînă la 77 % pentru 10 ore de reacție, produșii obținuți fiind echivalenți din punct de vedere al purității.

Concluzii

Din studierea condensării fenolului cu acetonă în mediu de acid sulfuric în prezența acidului tioglicolic, s-au constatat :

— Viteza reacției crește în prezența acidului tioglicolic realizîndu-se o mărire a conversiei fenolului la difenilol-propan de circa 10—15 %.

— Variația concentrației acidului tioglicolic în mediul de reacție nu influențează mersul reacției. La concentrații între 0,02—0,10 % corespunde aceeași viteză de reacție (vezi tabela 1).

— Temperatura optimă de reacție este în jur de 25...30°C. Peste această temperatură se obțin conversii mai bune, dar au loc reacții secundare care conduc la formarea unor produși colorați în brun-roșcat, care impurifică dianul și fac dificilă purificarea lui.

— Introducerea întregei cantități de acetonă la începutul reacției duce la o transformare mai mare a fenolului la difenilol-propan.

— Viteza de reacție este mare în primele 3 ore și scade mult după această perioadă.

*

2. CONDENSAREA DIFENILOL-PROPANULUI CU EPICLORHIDRINA ȘI GLICERINDICLORHIDRINA

A. Documentația privind condensarea dianului cu epiclorhidrina este formată din brevete. Un singur articol [11] se ocupă cu stabilirea unor relații între caracteristicile fizico-chimice ale rășinilor epoxidice și raportul molar dintre reactanți.

Din datele de literatură [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 29] reies următoarele concluzii privind această policondensare :

— Se lucrează cu exces de epiclorhidrină variind de la 1,2 moli epiclorhidrina pentru 1 mol difenilol-propan pînă la 5 moli pentru aceeași cantitate de dian.

— Reacția are loc în prezența hidroxidului de sodiu luat în mic exces față de epiclorhidrină. Se folosesc soluții 10—30 % hidroxid de sodiu.

— Temperatura de reacție este cuprinsă între 50...100°C.

Rășinile epoxidice se pot obține și prin policondensarea difenilol-propanului cu glicerindiclorhidrină. Înlocuirea epiclorhidrinei cu glicerindiclorhidrină nu implică modificări esențiale în condițiile reacției de policondensare.

Informaţiile existente în literatură privind această reacţie sînt foarte puţine şi neprecise. În general se arată că se lucrează ca şi în cazul epiclorhidrinei, cu exces de glicerindiclorhidrină, în prezenţă de hidroxid de sodiu sub formă de soluţie 30% introdusă prin picurare la temperatura de 80...90°C.

Considerînd că datele din literatură sînt incomplete ne-am propus să studiem reacţiile de policondensare ale difenilolpropanului cu epiclorhidrina şi glicerindiclorhidrina pentru a putea determina posibilităţile de obţinere de răşini cu diverse greutăţi moleculare.

Cercetarea noastră a condus la stabilirea condiţiilor pentru obţinerea, după dorinţă, a diferite tipuri de răşini epoxidice în funcţie de :

— raportul molar dintre reactanţi,

— temperatură,

— modul de introducere a hidroxidului de sodiu.

Partea experimentală

Pentru reacţie s-a utilizat :

— epiclorhidrină cu $n_D^{20} = 1{,}4381$, obţinută în laborator din glicerină ;

— glicerindiclorhidrină cu $n_D^{20} = 1{,}4810$, preparată în laborator din glicerină ;

— difenilolpropan cu p.t. = 152...154°C ;

— hidroxid de sodiu pur.

Reacţia s-a executat într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu agitator, refringerent, termometru, pîlnie de picurare.

Substanţele s-au introdus de la început în balon sau hidroxidul de sodiu s-a introdus treptat prin picurare.

Timpul de reacţie şi regimul de temperatură se indică pentru fiecare încercare în parte.

La sfîrşitul reacţiei produsul s-a spălat cu apă caldă pînă la îndepărtarea completă a clorurei de sodiu formată în reacţie.

Răşina epoxidică s-a uscat la 150°C în etuvă, timp de 1—2 ore.

Caracterizarea produsului s-a făcut prin determinarea punctului de înmuiere şi dozarea grupelor epoxidice.

Discutarea rezultatelor

Pentru condensarea difenilolpropanului cu epiclorhidrină s-a studiat influenţa următorilor parametri :

a) Raportul molar între reactanţi

S-a lucrat cu soluţie 10 % hidroxid de sodiu luat în raport de 1,2 moli pentru 1 mol epiclorhidrină. Temperatura s-a ridicat pînă la 100°C în 80′ şi s-a menţinut la 100...102°C timp de 60′ ; agitare continuă.

Condiţiile de lucru şi rezultatele se dau în tabela 2, (încercările 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 14, 18, 20).

După cum se vede s-au studiat următoarele raporturi molare dian : epiclorhidrină = 1 : 2,6 ; 1 : 2,0 ; 1 : 1,6 ; 1 : 1,5 ; 1 : 1,3 ; 1 : 1,2.

Din datele obţinute s-a trasat curba 1 din fig. 1.

Alte încercări au fost făcute în alte condiţii de lucru şi anume : soluţia de hidroxid de sodiu s-a introdus în timp de 3 ore temperatura reacţiei menţinîndu-se între 60...70°C. După terminarea picurării s-a mai încălzit încă 30′ la 60...70°C. Este cazul încercărilor 10, 12, 13, 16, 17, 19, 21 din tabela 2, al căror rezultat s-a înscris în fig. 1 pe curba 3.

Din examinarea rezultatelor se ajunge la concluzia :

— Raportul molar dintre epiclorhidrină şi difenilol-propan determină proprietăţile polimerului în sensul că odată cu creşterea excesului de epiclorhidrină scade greutatea moleculară a macromoleculelor obţinîndu-se astfel un conţinut din ce în ce mai mare în grupe epoxidice în răşina rezultată.

— Rezultatele sînt reproductibile.

Tabela 1

Nr. crt.	Fenol g	Ac. sulfuric g	Ac. sulfuric conc. %	Acetonă g	Toluen g	Acid tioglicolic g	Acid tioglicolic %	Picurare timp min.	Picurare temp. °C	Cond. reacţie timp h	Cond. reacţie temp. °C	Dian g	Dian p.t.	Convers fenol %
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	45	200	72,5	18	2,18	—	—	60	23—30	7	40	30	154	55
2	45	200	72,5	18	2,18	—	—	60	20--26	7	26—30	30	153	55
3	45	200	72,5	18	—	—	—	52	23—30	3	30	29	155	53
4	45	200	72,5	18	1,72	0,13	0,05	60	23—30	2,5	35	37	154	68
5	45	200	72,5	18	1,72	0,13	0,05	55	24—30	3	35—40	37	152	68
6	45	200	72,5	18	—	0,13	0,05	52	30—40	3	30	38	150	70
7	45	200	72,5	18	1,72	0,13	0,05	—	—	3	25	40	153	73
8	45	200	72,5	18	1,72	0,13	0,05	—	—	3	30	40	152	73
9	45	200	72,5	18	—	0,13	0,05	—	—	6	25—30	38	154	70
10	45	200	72,5	18	—	0,13	0,05	—	—	8	25—30	39	153	72
11	45	200	72,5	18	—	0,26	0,10	—	—	10	25—30	42	152	77
12	45	200	72,5	18	—	0,26	0,10	—	—	10	25—30	42	153	77
13	45	200	72,5	18	—	0,26	0,10	—	—	6	25—30	38	154	70
14	45	200	72,5	18	—	0,06	0,02	—	—	6	25—30	39	152	72
15	45	200	72,5	18	—	—	—	—	—	1	50	33	146	61
16	45	200	72,5	18	—	0,13	0,05	—	—	1	50	39	147	72

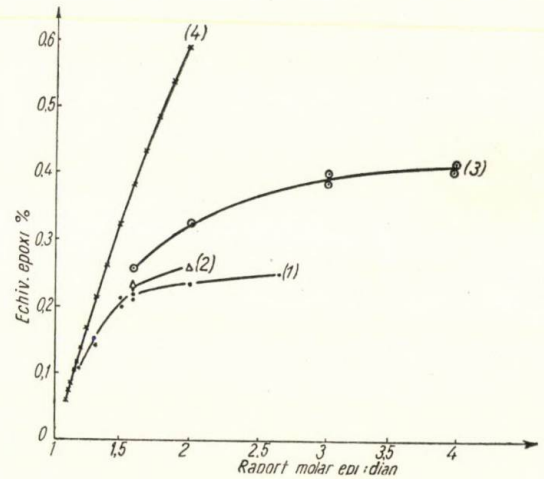


Fig. 1.

b) Temperatura de reacţie

Viteza reacţiei de policondensare este influenţată de temperatură. Pentru acelaşi timp de reacţie se obţin la temperaturi mai mici policondensate cu greutăţi moleculare mici.

Tabela 2

Nr. crt.	Dian g	Epiclorhidrină g	Rap. mol. dian : epi	NaOH g	NaOH conc. %	Rap. mol. epi : NaOH	Temp. °C	Timp min	Picurare NaOH h	Epoxi g	Grupe epoxi %	Echiv. epoxi %	Greut. echiv. epoxi	Punct înmuiere °C
1	22,8	18,5	1 :2,0	9,6	10	1 : 1,2	→100	80	nu	—	12,2	0,214	465	65
							100	60						
2	22,8	18,5	1 : 2,0	9,6	10	1 : 1,2	→100	80	nu	—	13,3	0,234	430	59
							100	60						
3	22,8	24,0	1 : 2,6	12,5	10	1 : 1,2	→100	80	nu	—	14,2	0,249	400	49
							100	60						
4	22,8	24,0	1 : 2,6	12,5	10	1 : 1,2	→100	80	nu	31	14,2	0,249	400	52
							100	60						
5	22,8	12,0	1 : 1,3	6,25	10	1 : 1,2	→100	80	nu	30	8,2	0,144	695	88
							100	60						
6	22,8	12,0	1 : 1,3	6,25	10	1 : 1,2	→100	80	nu	26	8,0	0,140	715	88
							100	60						
7	22,8	14,8	1 : 1,6	7,7	10	1 : 1,2	→100	80	nu	—	12,3	0,216	465	66
							100	60						
8	22,8	14,8	1 : 1,6	7,7	10	1 : 1,2	→100	80	nu	28	12,5	0,220	455	68
							100	60						
9	22,8	11,1	1 : 1,2	5,75	10	1 : 1,2	→100	80	nu	25	6,4	0,112	890	180
							100	60						
10	22,8	37,0	1 : 4,0	8,0	30	1 : 0,5	65	210	2,5	—	23,5	0,412	243	lichid
11	22,8	18,5	1 : 2,0	9,6	10	1 : 1,2	60	180	nu	31	14,5	0,255	392	55
12	22,8	18,5	1 : 2,0	9,6	10	1 : 1,2	60	180	2,0	28	18,2	0,320	312	35
13	57,0	92,5	1 : 4,0	20,0	30	1 : 0,5	55	180	3,0	56	23,5	0,412	242	lichid
							65	60						
14	45,6	29,6	1 : 1,6	15,4	10	1 : 1,2	→100	110	nu	55	11,8	0,207	484	70
							100	60						
15	45,6	29,6	1 : 1,6	15,4	10	1 : 1,2	→ 70	60	nu	60	13,0	0,228	440	62
							70	180						
16	22,8	27,7	1 : 3,0	8,0	30	1 : 0,66	60	180	3,0	31	22,0	0,386	260	lichid
							65	30						
17	57,0	92,5	1 : 4,0	20,0	30	1 : 0,5	55	60	3,0	80	23,2	0,428	248	„
							65	150						
18	180,0	110,0	1 : 1,5	57,0	10	1 : 1,2	→100	80	nu	241	11,4	0,200	500	71
							100	60						
19	45,6	55,5	1 : 3,0	10,0	30	1 : 0,66	60	210	3,0	48	22,7	0,400	250	lichid
20	228	139,0	1 : 1,5	72,0	10	1 : 1,2	→100	70	nu	273	12,0	0,212	470	68
							100	60						
21	45,6	30,0	1 : 1,6	15,4	30	1 : 1,2	65	210	3,0	56	14,2	0,250	400	56

Astfel dacă se compară încercarea 15 făcută la 70°C cu încercările 7, 8, 14, efectuate la 100°C se vede că în primul caz deşi timpul de reacţie este aproape de două ori mai mare s-a obţinut un polimer cu punct de înmuiere = 62°C şi 0,228 % echivalent epoxi faţă de 0,207 % echivalent epoxi şi punct de înmuiere = 70°C cît are polimerul preparat la 100°C.

O variaţie în acelaşi sens se observă şi între încercările 1, 2 şi 11.

c) Modul de introducere a hidroxidului de sodiu

S-au făcut încercări de preparare de polimeri epoxidici la 60...70°C, introducînd soluţia de hidroxid de sodiu la începutul reacţiei sau picurînd-o în timp de 2—3 ore.

Condiţiile de lucru şi rezultatele obţinute sînt date în tabela 2 (încercările 11, 15 şi 10, 12, 13, 16, 17, 19, 21). Reprezentarea grafică se dă în fig. 1. Pe curba 2 sînt înscrise rezultatele obţinute fără picurare, iar pe curba 3 rezultatele obţinute introducînd hidroxidul de sodiu treptat.

Din examinarea celor două curbe se poate constata importanţa pe care o are modul de introducere a hidroxidului de sodiu în mediul de reacţie.

Tot în fig. 1 s-au înscris pe curba 4, rezultate calculate teoretic pentru diferite raporturi între reactanţi, după A. Bring [11].

După cum se vede alura curbelor reprezentînd rezultatele din laborator este diferită de cea a valorilor teoretice pentru acelaşi raport molar între reactanţi se obţin practic policondensate cu un conţinut mult mai mic în grupe epoxi decît cel calculat teoretic. Acest fapt poate avea două explicaţii:

— o parte din epiclorhidrină nu reacţionează din cauza stabilirii unui echilibru;

— epiclorhidrina suferă paralel cu policondensarea o transformare care modifică grupele reactive. Această transformare ar putea fi o reacţie de hidroliză a grupei epoxi în mediu alcalin:

$$ClCH_2 - \underset{\diagdown O \diagup}{CH} - CH_2 + H_2O \xrightarrow{HO^-} ClCH_2 - CHOH - CH_2OH$$

Faptul că se obţin rășini cu un procent mai mare de grupe epoxi atunci cînd se lucrează la temperaturi mai mici, (60... 70°C) cu introducerea treptată a hidroxidului de sodiu — curba 3 — decît atunci cînd se lucrează la temperaturi mai ridicate, hidroxidul de sodiu fiind în tot timpul reacţiei în exces, face valabilă ultima explicaţie.

B. În cazul condensării dianului cu glicerindiclorhidrină s-a urmărit influenţa:

— raportul molar dintre dian-glicerindiclorhidrină,

— temperatura de reacţie,

— raport molar dintre glicerindiclorhidrină : hidroxid de sodiu,

asupra proprietăţilor policondensatului rezultat.

a) Raportul molar difenilolpropan : glicerindiclorhidrină

Încercările au fost făcute cu 2,1 moli hidroxid de sodiu (soluţie 30 %) pentru 1 mol glicerindiclorhidrină. Soluţia de hidroxid s-a picurat timp de 1 oră la 85°C. După terminarea picurării s-a menţinut temperatura încă o oră la 85°C.

În tabela 3 se dau rezultatele obținute (încercările 1, 2, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13).

S-au studiat raporturile molare difenilolpropan : glicerindiclorhidrină = 1 : 1,5 ; 1 : 1,7 ; 1 : 1,8 ; 1 : 2,0 ; 1 : 3,0.

Înscrierea grafică a rezultatelor se dă în fig. 2 curba 1.

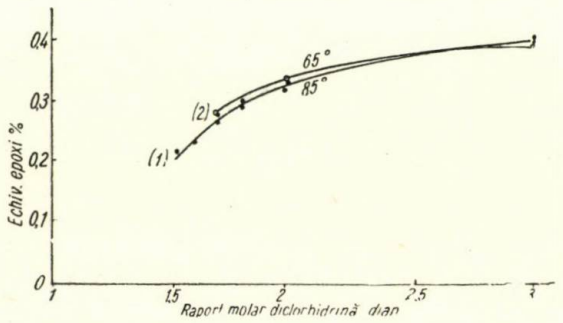


Fig. 2.

După cum se vede, policondensarea difenilolpropanului cu glicerindiclorhidrina este influențată în același sens de raportul dîntre reactanți ca și reacția cu epiclorhidrină. Cu creșterea excesului de glicerindiclorhidrină. scade greutatea moleculară a polimerului rezultat.

c) Temperatura de reacție

În paralel cu încercările la 85°C s-au făcut cîteva condensări la 65°C. S-a observat o mică scădere a punctului de înmuiere și deci o creștere de același ordin de mărime a conținutului în grupe epoxi în rășina preparată la 65°C.

— Polimeri epoxidici echivalenți se pot obține prin ambele condensări.

— Efectul temperaturii asupra vitezei de reacție este mic.

— Reacția de policondensare este influențată mult de modul de introducere a hidroxidului de sodiu.

— S-au trasat curbe care ne dau relația dîntre conținutul în grupe epoxi al polimerului obținut cu diferite raporturi molare între reactanți la diferite temperaturi de lucru. Aceste date ne dau posibilitatea să alegem cu exactitate condițiile de lucru optime pentru prepararea unui anumit tip de polimer, mai exact ne dau posibilitatea să realizăm greutățile moleculare dorite.

***

În urma cercetărilor s-a realizat o gamă de rășini cu greutăți moleculare diverse, din care s-au ales 3 tipuri considerate ca rășini epoxidice de bază.

Proprietățile lor și domeniul de utilizare se dau în tabela 4.

Aceste rășini s-au utilizat ca adeziv și rășină de turnare ; proprietățile mecanice și electrice obținute corespund datelor de literatură.

În prezent sînt în curs încercări pentru aplicarea acestor produse. Astfel, colaborînd cu alte institute se studiază utilizarea rășinilor epoxi ca adeziv pentru aparate de măsură și control în industria electrotehnică, adeziv pentru circuite imprimate, rășină de turnare pentru încapsulări în industria electrotehnică, pentru studiul fotoelasticității, etc.

Totodată, pentru verificarea calității produselor noastre, punem la dispoziția solicitanților mici cantități de rășini și instrucțiuni de utilizare.

În ce privește celelalte domenii de aplicare, actualmente se studiază obținerea lacurilor prin modificarea rășinilor epoxidice, obținerea „aliajelor" de rășini epoxi cu alți polimeri și a plastifianților epoxidici.

Tabela 3

Nr. crt.	Dian g	Diclorhidrină g	Rap. mol. dian : diclorh.	Apă g	NaOH 30% g	Rap. mol. diclor : NaOH	Picurare timp h	Picurare temp. C°	Temp. °C	Timp h	Epoxi g	Grupe epoxi %	Echiv. epoxi %	Greut. echiv.	Punct înmuiere °C.
1	50,0	51,6	1 : 1,82	27,0	34,4	1 : 2,15	1	80	86	1	65	16,3	0,286	350	51,0
2	50,2	51,6	1 : 1,82	27,0	34,4	1 : 2,15	1	80	86	1	64	16,7	0,294	340	48,0
3	50,2	51,6	1 : 1,82	27,0	32,0	1 : 2,0	1	85	87	1	65	15,6	0,275	363	50,0
4	50,2	51,6	1 : 1,82	27,0	22,6	1 : 1,41	1	85	85	1	50	0	0	—	46,5
5	45,6	51,6	1 : 2,0	14,5	33,6	1 : 2,1	1	87	86	1	60	18,3	0,322	310	42,0
6	45,6	51,6	1 : 2,0	14,5	33,6	1 : 2,1	1	85	85	1	65	18,3	0,322	310	41,5
7	45,6	38,7	1 : 1,5	21,6	25,0	1 : 2,1	1	85	85	1	60	12,2	0,214	468	68,0
8	45,6	38,7	1 : 1,5	21,6	25,0	1 : 2,1	1	85	85	1	62	11,3	0,199	503	67,0
9	45,6	44,0	1 : 1,7	24,5	28,5	1 : 2,1	1	65	65	1	55	15,8	0,277	362	52,5
10	45,6	44,0	1 : 1,7	24,5	28,5	1 : 2,1	1	85	85	1	55	15,1	0,266	375	55,5
11	228	220,0	1 : 1,7	122,0	143,0	1 : 2,1	1	85	85	1	275	15,6	0,274	365	52,5
12	45,6	77,5	1 : 3,0	43,0	50,2	1 : 2,1	1	85	85	1	61	22,5	0,396	253	lichid
13	45,6	77,5	1 : 3,0	43,0	50,2	1 : 2,1	1	85	85	1	61	23,0	0,402	249	„
14	45,6	41,2	1 : 1,6	23,0	27,0	1 : 2,1	1	85	85	1	71	13,0	0,228	437	61,0
15	45,6	51,6	1 : 2,0	14,5	33,6	1 : 2,1	1	65	65	1	58	19,0	0,335	299	45,0
16	45,6	77,5	1 : 3,0	43,0	50,2	1 : 2,1	1	65	65	1	60	22,3	0,392	255	lichid

Rezultatele obținute se reprezintă grafic pe curba 2 din fig. 2 (încercările 9, 15, 16).

c) Raportul molar glicerindiclorhidrină : hidroxid de sodiu

S-au făcut cîteva tatonări pentru a putea aprecia importanța acestui parametru. Astfel, s-au făcut trei probe în paralel la care s-a variat cantitatea de hidroxid de sodiu (încercările 2, 3, 4 din tabela 3).

Cu 1,41 moli hidroxid de sodiu pentru 1 mol glicerin-diclorhidrină s-a obținut un produs cu punct de înmuiere 46,5°C și 0,0 % grupe epoxi.

Cu 2 moli hidroxid de sodiu pentru 1 mol glicerindiclorhidrină s-a obținut o macromoleculă normală.

Concluzii

Din cercetarea condensării difenilol-propanului cu epiclorhidrina și glicerindiclorhidrina s-au stabilit următoarele :

Tabela 4

Denumirea	Punct înmuiere °C	Domeniul de utilizare
Dinox 040	20...28	Adeziv pt. întărire la rece cu amine.
Dinox 110	55	Rășină de turnare ; întărire cu anhidridă ftalică.
Dinox 140	70	Adeziv pt. întărire la cald cu anhidridă ftalică. Rășină de turnare. Rășină de bază pentru lacuri.

Bibliografie

[1] *Bender, Farnham A.*: P.S.U.A. 2.506.486, 1950; C.A. *44*, 1950, 7090 h.
[2] *Zinke A.*: *343*, 85, 1905.
[3] *Dianin*: B. *25*, Ref. 334.
[4] * * *: J. Am. Chem. Soc. *66*, 1944, 967—9.
[5] *Stoesser W., Sommerfield E.*: P.S.U.A. 2.623.908, 1952; C. A. *47*, 1953, 9358 e.
[6] *Jansen J.*: P.S.U.A. 2.468.982, 1949; C. A. *43*, 1949 5424 b.
[7] *Gloor W.*: Am. Paint J. *30*, 1945, nr. 12, 95, 98, 100, 102, 104, 106. C. A., 1946, 1047[4].
[8] * * *: The Distillers Co Ltd: P. Englez. 557.976, 1943; C. A., 1945, 3552[9].
[9] *Schmidlin J., Lang R.*: B. *43*, 1910, 2806.
[10] * * *: German Plastics Practice Ed. 1946 pag. 260.
[11] *Bring A.*: Chemiky Prumisl *4*, 1954, 331—334.
]12] *Shokal E.*: Shell, Dev — P.S.U.A. 2.633.458, 1953; C.A. *47*, 1953, 7827 a, 7826 i.
[13] * * * Ciba Ltd. P. Elv. 284.090, 1952; C. A. *47*, 1953, 10277 i.
[14] *Greenlee S.*: P. S. U. A. 2.582.985 1952; C. A. *46* 1952, 4275 e.
[15] * * * Ciba Ltd. P. Elv. 273, 403 — 1951; C. A. *46* 1951, 279 c.
[16] *Wiles Q., Elam D.*: Shell Dev. Co. P.S.U.A 2.602.785 — —1952 C. A., 1952, 9891 d.
[17] *Willes Q., Newey H.*: P.S.U.A. 2.528.932, 1950; C.A. *45*, 1951, *46* 1816 h.
[18] *Bradley T.*: Shell Dev. Co.—P.S.U.A. 2.500.600 — 1950; C.A. *44*, 1950, 11171 c.
[19] *Greenlee S.*: Devoe şi R.—P.S.U.A. 2.502.145—1950; C.A. *44*, 1950, 5614 g.
[20] *Greenlee T.*: Devoe şi R. — P. S. U. A. 2.494.295, 1950; C. A. *44*, 1950, 3298 a.

MASE PLASTICE PE BAZĂ DE ACETAT DE POLIVINIL (VINACET)

I. MASE DE PRESARE DURE. (DISCURI DE PATEFON)

Ing. D. COSTESCU şi ing. MARICA VLĂDEANU

ÎN literatură sînt numai menţiuni generale despre acest subiect deoarece în majoritatea lucrărilor [1, 2, 3] se arată că acetatul de polivinil, din cauza puterii mari de adeziune, nu se poate folosi ca masă de presare decît cu cantităţi mari de material de umplutură. Aproape peste tot se arată că singurele articole presate sînt discurile de patefon. Din această cauză în anul 1954, cînd în R.P.R. s-a pus problema înlocuirii şelac-ului în fabricarea discurilor de patefon, am început studiul folosirii acetatului de polivinil ca masă de presare pentru acest scop.

În cele ce urmează, se redau lucrările pentru punerea la punct a unei mase de presare dure, corespunzătoare fabricării discurilor de patefon. În urma rezultatelor obţinute am extins încercările şi la utilizarea lor pentru dale de pardosele sau de acoperire a pereţilor, rezultate ce vor fi comunicate ulterior.

Trebuie să menţionăm că în ultimii ani există tendinţa de diferenţiere a fabricaţiei discurilor de patefon în două categorii. Discurile de patefon propriu zise, care din cauza greutăţii braţului care poartă acul, sînt constituite din mase cu un conţinut ridicat de material de umplutură după modelul discurilor clasice pe bază de şelac. În categoria cealaltă sînt discurile cu şanţuri fine şi viteză mică, care se folosesc cu braţe de pick-up uşoare. În acest caz materialul de umplutură nu este admisibil deoarece deformează sunetul. Din această cauză discurile din această categorie se presează din copolimeri, clorură de vinil şi acetat de vinil. Studiul acestei categorii de discuri a fost realizat de alt colectiv din ICECHIM.

În nici unul din brevetele privitoare la această temă nu se indică folosirea acetatului de polivinil singur. Astfel Sadowsky recomandă amestecuri cu etilceluloză [10] şi cu acetali polivinilici [8]. Miller [7] şi Metz [6] recomandă amestecuri cu şelac, colofoniu sau asfalt yacca-gum, etc, iar Osima [4] cu novolac.

De asemenea, se recomandă adaosuri de ceruri ca ceara carnauba [6,7], ceara montană [7], polietilenă [7, 8] etc. şi lubrifianţi ca stearaţi de Ca şi Pb [6] sau Zn [8].

În această lucrare redăm rezultatul încercărilor făcute cu acetat de polivinil singur sau amestecat cu novolac fenolic, răşină de furfurol-acetonă, bitum şi clorură de polivinil şi cu un singur material de umplutură, carbonatul de calciu, care ne-a fost recomandat de fabrica Electrecord pentru primele încercări.

Partea experimentală

Amestecarea componentelor s-a făcut pe un valţ cu fricţiune încălzit introducînd în primul rînd polimerii şi apoi treptat materialul de umplutură. La majoritatea probelor, cu peste 60 % material de umplutură, s-a lucrat cu valţul la circa 140°, iar la cele cu mai puţină umplutură s-a scăzut corespunzător temperatura. Masa nu se prezintă sub formă de foaie rezistentă pe valţ. Din această cauză, pentru desprinderea materialului în timpul omogenizării, s-a folosit racletul valţului, în loc de a folosi un cuţit obişnuit. După circa 10′ de amestecare se mărea deschiderea valţului la 4—5 mm şi materialul se scotea cu racletul sub forma unui biscuit cu suprafaţa neregulată. Din aceşti biscuiţi s-au presat plăci pătrate de 100 × 100 mm şi 3—4 mm grosime, la o temperatură de 130°C şi o presiune de circa 75 kg/cm², în cazul cînd nu se menţionează altfel în text. Materialul se răcea la circa 40°C înainte de a se deschide matriţa şi se lăsa să se răcească în continuare pe o suprafaţă plană.

Din majoritatea materialelor s-au presat şi discuri de patefon la fabrica Electrecord pentru a se stabili curgerea materialului în condiţiile standard şi comportarea discului.

Rezultatele experimentale

1. *Variaţia cantităţii de material de umplutură*

Pentru a ne orienta asupra rezistenţelor discurilor de patefon am luat două discuri din fabricaţia curentă „Electrecord". Rezistenţele sînt arătate în tabela 1, împreună cu acelea ale unui disc pe bază de şelac produs de noi. Se constată că materialul 21 are o curgere şi o duritate mai redusă decît celelalte două materiale, iar rezistenţa la şoc este mai mare. Rezultă că la materialul 21 cu şelac lipsea componenta denumită în brevete „răşină dură cu punct de topire net" şi pentru care se recomandă răşină fenolică, colofoniu, diverse gudroane, etc.

În tabela 2 şi fig. 1 se arată variaţia proprietăţilor Vinacetului *S* 78, în funcţie de procentul de carbonat de calciu (calcită) folosit ca material de umplutură.

Se constată că rezistenţa la încovoiere creşte pînă la circa 60 % calcită şi apoi scade uşor în timp ce duritatea creşte continuu. În tot intervalul, rezistenţa la tracţiune se menţine constantă în limita erorilor experimentale, iar rezistenţa la şoc scade odată cu conţinutul în acetat de polivinil. În general toate rezistenţele sînt mai mari decît ale discurilor străine cu excepţia durităţii care nu atinge valoarea materialului străin decît la 60 % umplutură.

Pentru a verifica influenţa greutăţii moleculare a polimerului s-au făcut o serie de experienţe cu polimeri cu valoare K^* diferită, redate în tabela 3 şi fig. 2. La aceste experienţe reiese unul din inconvenientele determinărilor pe discuri. Matriţa de disc este o matriţă deschisă unde comprimarea materialului rezultă numai din rezistenţa sa la curgere, care este proporţională cu temperatura. Astfel din cele trei discuri 5, 12 şi 29, ar fi trebuit ca în condiţii constante, 5 să curgă

* Valoarea K din ecuaţia Fikentscher

cel mai bine şi 29 cel mai slab. Din greutatea discurilor rezultă că ordinea ar fi fost inversată şi anume 29, 5, 12. Prin aceasta rezultă că presiunea exercitată asupra lui 12 a fost cea mai

Tabela 1

Proprietăţile mecanice a maselor străine pentru discuri[a)]

Nr. şarjei	Materialul	Rezist. încov. [b)] kg/cm²	Rezist. şoc[b)] kg cm/cm³	Duritate c) kg/cm²	Greutate disc. gr. g
7	Material german	480	2,68	7600	210
8	Material cehoslovac	404	0,89	7532	225
21	Material cu şelac [d)]	377,7	3,115	5010	250

a-Probele preluate din discuri; b-probe Dynstat; c-consistometru Hoppler; d-30 g şelac, 65 g calcită şi 5 g microazbest.

Tabela 2

Variaţia proprietăţilor maselor de presare *a*) din Vinacet *S* 78 în funcţie de cantitatea de material de umplutură (calcită)

Nr. şarjei	Vinacet %	Cretă %	Rezist. încov. kg/cm²	Rezist.[b)] şoc kg cm/cm³	Duritate kg/cm² c)	Rezist. tract. kg/cm²
56	80	20	448	20,4	1825	219
55	70	30	479	12,3	1843	194
54	60	40	485,0	11,35	2168	196
53	50	50	647,5	9,64	2250	228
46	40	60	640	6	3570	204
47	30	70	611	5,42	3980	190

a -Plăci 100×100 mm presate 78 kg/cm²; c-Brinell 62.5 kg, 5 mm ∅.

mică şi asupra lui 29 cea mai mare. Aceasta se reflectă şi în rezultate care ar fi trebuit să fie mai mari la 29 sau cel mult egale pe cînd ele sînt mai mari la 12. În ori ce caz se poate vedea că la K 19,6 nu se dezvoltă rezistenţa completă pe cînd după K 50 ea nu mai creşte practic. Din punct de

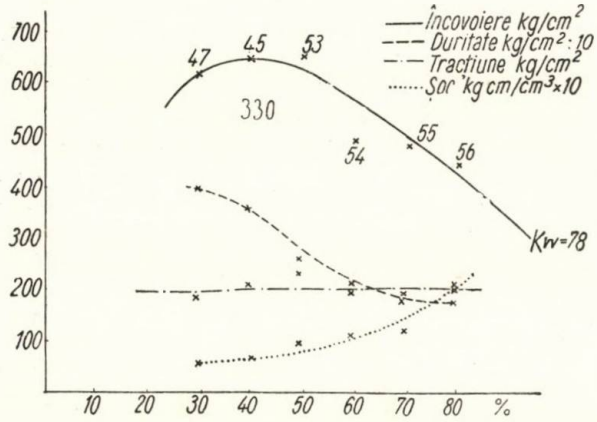


Fig. 1. Variaţia propr. maselor de presare din Vinacet *S* 78 în funcţie de cantitatea de material de umplutură calcită

vedere al rezistenţei este suficient deci ca polimerul să aibă un grad de polimerizare superior lui kw = 50, deşi pentru siguranţă este preferabil să se folosească un polimer cu K = 75±5. La greutăţi moleculare mai mari curgerea polimerului scade prea mult.

Se constată în general că proprietăţile mecanice de laborator sînt satisfăcute de către masele de presare pe bază de acetat de polivinil, dar în încercările practice de presare, ele prezintă unele deficienţe, cum ar fi curgere redusă la presare şi rezistenţă mică la zgîriere. Din această cauză s-au făcut o serie de încercări de combinare a acetatului de polivinil cu diverse răşini, încercări care sînt redate în tabela 4. Se constată că toate aceste amestecuri cu polimeri cu catenă liniară în proporţie de maximum 33 % au rezistenţe mecanice mult inferioare produselor străine. Pentru a lămuri cantitatea maximă de răşină, care se poate amesteca cu acetatul de polivinil, s-a făcut o serie de încercări cu procente variabile de răşină *F**), redate în tabela 5.

În această serie se constată la început o creştere lentă a proprietăţilor mecanice cu conţinutul de Vinacet *S*, care se măreşte între 40 şi 50 % Vinacet şi apoi se menţine practic

Tabela 3

Variaţia proprietăţilor maselor de presare din Vinacet *S* în funcţie de valoarea *K* a polimerului (30% Vinacet *S*, 65% calcită şi 5% azbest)

Nr. şarjei	Vinacet K	Forma pres.	Rezist. încov. kg/cm²	Rezistenţa şoc kg cm/cm³	Rezist. tracţiune kg/cm²	Duritate kg/cm²
5	19,6	Disc 240 g	378	2,92	81,2	4048 [a)]
12	51,4	Disc 330 g	655	6,93	194	9283 [a)]
29	78	Disc 209 g	620	4,65	190*)	9661 [a)]

*) 70% calcită, fără azbest; a-durităţi la consistometru

constantă (fig. 3). Rezultă că trebuie să se folosească sub 50 % răşina *F* pentru a nu influenţa defavorabil proprietăţile Vinacetului.

Răşina *F* nu a ameliorat deficienţele Vinacetului *S* şi din această cauză s-a reluat aceiaşi gamă de compoziţii

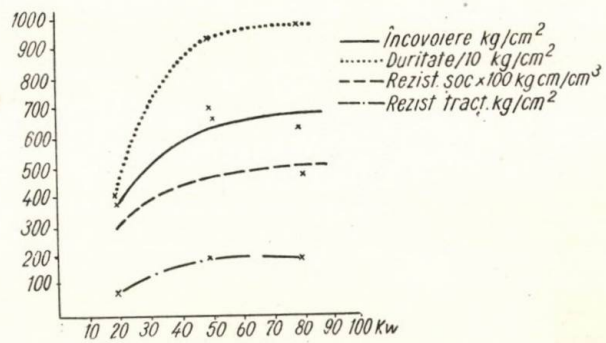


Fig. 2. Variaţia proprietăţilor mecanice cu gradul de polimerizare [K] (30% vinacet *S*, 65% calcită, 5% azbest)

Tabela 4

Proprietăţile maselor de presare cu amestecuri de acetat de polivinil şi alte răşini (0 % liant, 65 % calcită, 5 % azbest)

Nr. şarjei	Liantul		Rezist. încov kg/cm²	Rezist. şoc kg cm/cm³
9	Bitum picurare 161° C Novolac SPIC AcP.V.; K 19,6	80 % 10 % 10 %	142	0,81
10	Bitum 101 °C Novolac SPIC Ac.P.V.; K 19,6	33 % 33 % 33 %	249,5	1,447
1	Ac.P.V.; K 19,6 Răşină *F*	33 % 67 %	167	1,125
4	C.P.V.; K 58 Răşină *F*	20 % 80 %	165,5	0,915
3	C.P.V.; K 58 Răşini *F*	26,5 % 73,5 %	83,5	1,02
23	C.P.V.; K 58 Răşină *F*	33 % 67 %	267,5	1,31

*) Un înlocuitor de şelac din produse de condensare a furfurolului cu acetona pus la dispoziţie de tov. dr. I. Gavăt.

Tabela 5

Proprietăţile maselor de presare cu proprietăţi variabile de Vinacet *S* (K = 19,6) şi răşină *F*. (30 % liant, 65 % calcită, 5 % azbest).

Nr. şarjei	Liantul: Vinacet %	Liantul: Răşină *F* %	Rezist. încov. kg/cm²	Rezist. şoc kg cm/cm³
5	100	—	378,2	2,92
6	50	50	302	2,67
1	33	67	167,5	1,125
2	20	80	187	0,60

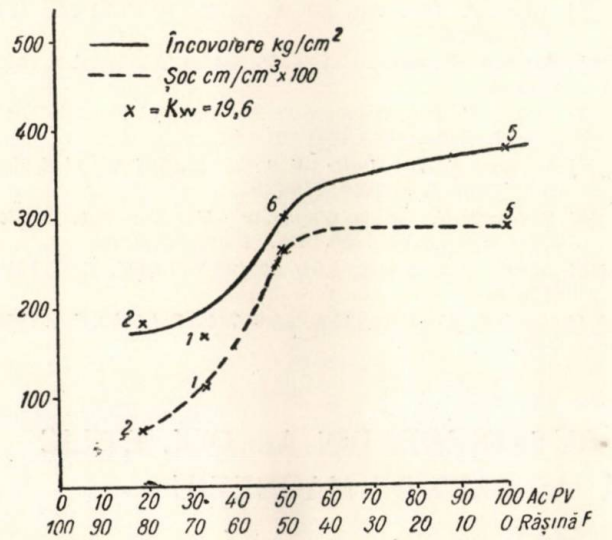


Fig. 3. Variaţia proprietăţilor mecanice cu conţinutul de răşină F în vinacet *S* (30% liant, 65% calcită, 5% azbest).

Practic se constată că novolacul ameliorează calitatea masei pentru discuri în sensul că măreşte rezistenţa la zgîriere, probabil acţionînd tocmai asupra golurilor dintre particulele de calcită. Acest fenomen nu se decelează la durometru, deoarece bila acestuia cuprinde o suprafaţă mult mai mare decît distanţa între două particule de calcită. Valorile obţinute după 3 procedee, prezintă erori de metodă mai mari decît diferenţa dintre diversele probe. Se observă o uşoară tendinţă de creştere în conţinutul de novolac.

Al doilea efect constă în mărirea rezistenţei la căldură deoarece novolacul are un punct de topire net superior Vinatului *S* (novolacul după şarja 90...100°C, iar Vinacetul are temperatura de tranziţie de ordinul 2 la 28°C). În intervalul pînă la 90°C novolacul funcţionează ca un material de umplutură solid, ceea ce ar fi echivalent cu o masă cu 82 % umplutură a cărei deformaţie plastică este mult micşorată.

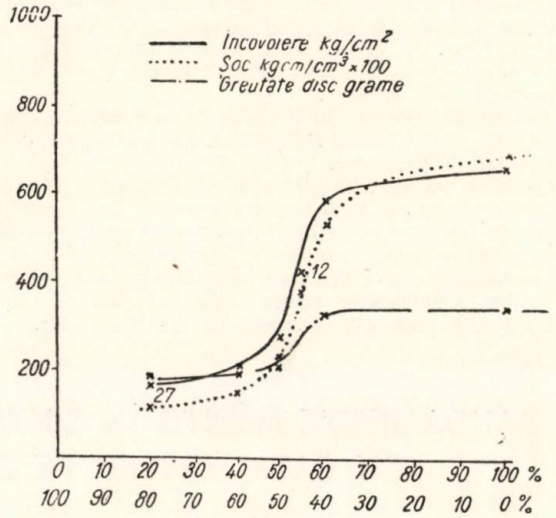


Fig. 4. Variaţia proprietăţilor mecanice cu proporţia de novalac acid în Vinacet *S*. (30% liant, 65% calcită, 5% azbest).

cu novolac, tabela 6, fig. 4. În această serie s-au făcut mai multe amestecuri în intervalul 40—50 % novolac, obţinîndu-se o precizare netă a domeniului de trecere de la amestecurile cu puţin novolac la cele cu proporţie mare de novolac.

În domeniul 0—40 % novolac, toate valorile mecanice se menţin practic constante pentru ca după aceea să scadă brusc. Acest fenomen nu se poate interpreta altfel decît atribuind novolacului un rol de material de umplutură foarte fin dispersat. Din această cauză nu exercită un efect de întărire asupra Vinacetului, dar nici nu distruge continuitatea acestuia. Probabil moleculele sau particulele de novolac se aşează între acelea de calcită, umplînd golurile. În momentul cînd concentraţia creşte prea mult, se distruge continuitatea liantului principal şi rezistenţa scade la nivelul puterii de adeziv a novolacului.

Tabela 6

Proprietăţile maselor de presare cu proporţii variabile de Vinacet *S* şi Novolac acid. (30 % liant, 65 % calcită şi 5 % azbest)

Nr. şarjei	Liantul: Ac P.V. %	Liantul: Ac P.V. *K*	Liantul: Novolac acid %	Rezist. încov kg/cm²	Rezist. şoc kg cm/cm³	Greut. disc g	Duritatea: Consistometru kg/cm²	Duritatea: Brinell 31,2 kg kg/cm²	Duritatea: Brinell 62,8 kg kg/cm²
12	100	51,4	—	655	6,93	330	9283	4440	5560
13	60	51,4	40	596	5,27	325	9140	5620	6070
13	55	51,4	45	418	3,86	337	7400	7010	5810
25	50	51,4	50	275	2,305	202	6550	6209	6700
26	40	51,4	60	207	1,5	192	7785	5903	4850
27	20	51,4	80	160	1,18	187	7391	5510	6880

În afară de seria din tabela 6 s-a mai făcut o serie de amestecuri reprezentate în tabela 7 prin care s-a urmărit verificarea concluziilor iniţiale. Prin comparaţie între şarja 12 şi 30 se poate vedea că în aceste amestecuri rezistenţa scade atunci cînd procentul de liant creşte de la 30 la 40 %. Singurul factor care se ameliorează este curgerea la presare, discul

Tabela 7

Proprietăţile maselor de presare cu valori diferite a greutăţii moleculare a Vinacetului *S* (40 % liant, 55 % calcită şi 5 % azbest)

Nr. şarjei	Liantul: Ac. P. V. %	Liantul: Ac. P. V. *K*	Liantul: Novolac %	Rezist. încov. kg/cm²	Rezist şoc kg cm/cm³	Duritate consistometru kg/cm²	Rezist tracţiune kg/cm²
30	100	51,4	—	516	6,62	8180	195
28	50	51,4	50	316	2,11	6560	187
31	50	78	50	367,6	2,54	9766	214

30 avînd o greutate mai mică decît 12. La amestecurile în părţi egale de Vinacet *S* şi novolac acid se constată că produsul cu 40 % liant (28) are proprietăţi puţin ameliorate faţă de cel cu 30 % liant (25). Acest lucru s-ar putea explica prin aceea că distanţa dintre particulele de calcită este mai mare la (28) şi trebuie un procent mai mare de novolac pentru a produce discontinuitatea Vinacet-ului care funcţionează ca liant principal. Ameliorarea se constată doar la încovoiere şi curgere plastică, pe cînd la şoc rezistenţa scade. Se confirmă prin aceasta concluzia că pentru discurile de patefon rezultatele cele mai bune se obţin cu 30 % liant. În acelaşi timp prin comparaţia între şarjele 28 şi 31, unde s-a variat gradul de polimerizare al acetatului, se confirmă faptul că

prin creşterea gradului de polimerizare se obţine o ameliorare a proprietăţilor mecanice, dar aceasta este destul de mică pentru ca în fig. 2 ea să nu fi apărut pentru încovoiere şi şoc. Se confirmă astfel avantajul de a folosi un polimer cu valoare K de ordinul 75 ± 5.

Concluzii

1. Din încercările făcute rezultă că se pot obţine mase de presare pentru discuri de patefon din Vinacet *S* cu material de umplutură avînd proprietăţi mecanice superioare materialelor importate din C.S.R. şi R.D.G.

2. Greutatea moleculară optimă pentru Vinacet *S* corespunde unei valori $K = 75 \pm 5$. La valori mai mici, în special sub $K = 50$ proprietăţile mecanice scad, iar la valori mai mari scade curgerea plastică, deci posibilitatea de formare.

3. În cazul utilizării calcitei ca material de umplutură, proporţia optimă este de 70 % în greutate calcită şi 30 % în greutate liant. Se obţine o ameliorare a proprietăţilor mecanice înlocuind 5 % din calcită cu microazbest fără a micşora proprietăţile de curgere.

4. Dintre materialele încercate ca liant auxiliar: clorură de polivinil, bitum, răşină *F* şi novolac, cele mai bune rezultate s-au obţinut cu novolac.

Novolacul adăugat în proporţii pînă la 40 % din liant măreşte rezistenţa la zgîriere şi temperatură, fără a modifica practic celelalte proprietăţi. La depăşirea proporţiei de 40 %, proprietăţile mecanice scad brusc pentru ca peste 50 % să devină din nou constante, la circa o treime din valoarea iniţială. S-a propus o explicaţie pentru acest fenomen care apare şi la celelalte materiale încercate ca liant auxiliar.

5. Masa de presare din această serie, care a dat rezultate optime pentru discuri, are compoziţia: 18 % Vinacet *S* 78. 12 % novolac pt. topire 90°C, 65 % calcită şi 5 % microazbest,

Bibliografie

[1] *Schildknecht C.*: „Vinyl and related polymers", pag. 335 Ed. John Willey & Sons nr. 4, 1952.

[2] *Mason P., Manning I.*: „The technology of Plastics and Resins" Ed. vann Nostrand New York, 1945.

[3] *Vokeman R. L.*: „The chemistry of comercial plastics", Ed. Reinhold, 1947.

[4] *Keizi Osima* şi *Asai T.*: Pat. Japonez 133.887/1939; C.A. 1941, 4128[9].

[5] *Ayers J. W.*: Pat. S.U.A. 2.582.740/15.I.1952; C.A. 1953, 7822.

[6] *Metz Geo F.*: Pat. S.U.A. 2.555.274/29.V.1951; C.A. 1951, 8295 d.

[7] *Miller W. P.* şi *Rausburg St. D.*: Pat. S.U.A. 2.517.014/1. VIII. 1950; C.A.1951.1810 d.

[8] *Sadowski E.M.* şi *Muller W.P*: Pat. S.U.A. 2.508.893/23.V. 1950. C.A. 1950, 8696 b.

[9] *Sadowski E. M.* şi *O'mahony E . D.*: Pat. S.U.A. 2.515. 800/18.VII.1950. C.A. 1950, 8700 h.

[10] *Idem*: Pat. S.U.A. 2.515.801/18.VII.1950, C.A. 1950, 8700 h.

[11] *Ayers J. W.*: Pat. S.U.A. 2.587.741/15. I.1952, C.A. 1953, 7822.

RANDAMENTE MĂRITE ÎN SINTEZA BUTADIENEI DIN ALCOOL ETILIC CU CATALIZATORI PE BAZĂ DE OXID DE MAGNEZIU

Ing. A. BRENMAN

Printre numeroasele procedee de fabricare a materiei prime de bază a cauciucului sintetic — butadiena — cel din alcool etilic, dacă nu reprezintă cel mai economic, este totuşi cel mai simplu din punct de vedere al procedeului tehnologic. Spre deosebire de alte procedee, care necesită fie presiuni înalte, fie automatizări speciale şi o tehnică de lucru avansată, metoda de obţinere a butadienei din alcool etilic este simplă şi evită folosirea unor instalaţii speciale.

Din alcool etilic butadiena a fost obţinută pentru prima oară de către Ipatiev în anul 1903 prin trecerea vaporilor de etanol peste aluminiu fin divizat la 580...680°C. Astfel s-a obţinut butadiena cu un randament foarte mic (sub 1 % faţă de teorie) [1]. De atunci şi pînă în zilele noastre procedeele de fabricare a butadienei din etanol s-au îmbunătăţit mereu, ideea de bază în alegerea catalizatorului de transformare a alcoolului în butadienă constituindu-l faptul, că în această reacţie alcoolul suferă o dehidrogenare şi deshidratare simultană. Reacţia sumară a acestei transformări poate fi redată astfel:

$$2C_2H_5OH = C_4H_6 + H_2 + 2H_2O$$

Reacţia este puternic endotermă, consumîndu-se 220 kcal pentru 1 kg de alcool absolut reacţionat. Mecanismul acestei reacţii poate fi redat prin următoarele reacţii intermediare:

$$a)\ 2C_2H_5OH = 2CH_3CHO + 2H_2$$

$$b)\ 2CH_3CHO = CH_3CHOHCH_2CHO$$

$$c)\ CH_3CHOHCH_2CHO = CH_3CH = CHCHO + H_2O$$

$$d)\ CH_3CH = CHCHO + H_2 = CH_2 = CH-CH = CH_2 + H_2O$$

Reacţiei de dehidrogenare este deci supus alcoolul etilic, iar o parte din hidrogenul rezultat reduce aldehida crotonică la butadienă.

Reiese deci că în afara acţiunii de dehidrogenare şi deshidratare, catalizatorul trebuie să îndeplinească şi rolul de agent de condensare şi anume de crotonizare.

Este greu să găsim un catalizator care să îndeplinească toate cele trei funcţiuni, care se cer în cazul de faţă. Este normal deci ca mai toţi catalizatorii, folosiţi de cercetătorii care s-au ocupat de această reacţie să fie un amestec de două sau mai multe componente. Ştim că la reacţiile de cataliză heterogenă un rol important îl joacă şi suportul catalizatorului, care poate fi componentă activă sau inactivă. Dacă vom adăuga şi rolul promotorului utilizat în majoritatea reacţiilor catalitice heterogene şi care s-a impus într-un mod deosebit la această reacţie, ne vom da seama de complexitatea catalizatorului folosit la această reacţie.

Cu toate că teoria catalizei heterogene este astăzi într-un stadiu destul de avansat, mai ales după clarificarea rolului „complexului activat" şi al configuraţiei geometrice a reţelei cristaline a catalizatorului, teoria nu ne oferă încă posibilitatea alegerii catalizatorului optim pentru o anumită reacţie. Sînt încă prea mulţi factori care influenţează mersul reacţiei, dintre care numai o parte pot fi stabiliţi pe bază teoretică. Iată dece, cînd se cercetează o nouă reacţie catalitică, pentru găsirea catalizatorului optim se impun cercetări foarte numeroase, de ordinul a sute şi mii de încercări pentru a găsi într-un mod mai mult empiric catalizatorul dorit.

Savantul sovietic Lebedeev care a pus la punct pentru prima oară procesul de fabricare a butadienei din alcool etilic a folosit un catalizator pe bază de oxid de zinc şi oxid de aluminiu [2] obţinînd randamente în jurul cifrei de 30 % faţă de teorie. Acest procedeu a fost ulterior ameliorat în Uniunea Sovietică ajungîndu-se în 1944 la randamente în jurul cifrei de 70 % [3].

Ameliorarea randamentului cu ajutorul unui catalizator mai adecvat a fost posibilă tocmai pentru că s-a ţinut ulterior seama că în compoziţia catalizatorului, în afara agentului

de dehidrogenare şi cel de deshidratare trebuie să fie prezent şi agentul de crotonizare.

După încercarea unei serii de catalizatori [4, 5, 6, 7] ne-am oprit asupra unui catalizator format din oxid de magneziu, bioxid de siliciu şi caolină, avînd drept promotor oxid de crom [8].

Reprodus conform indicaţiilor din literatură, dar schimbînd condiţiile de lucru (temperatura şi timpul de contact), catalizatorul acesta a dat iniţial randamente ceva superioare celor indicate în literatură (61 % faţă de 59 %). În cele ce urmează conversia reprezintă randamentul obţinut în butadienă la o singură trecere, iar ceea ce denumim randament, reprezintă randamentul final al reacţiei, luîndu-se în consideraţie cantitatea de alcool şi aldehidă acetică recuperată.

În total s-au încercat un număr de 7 compoziţii, numărul efectiv al catalizatorilor studiaţi întrecînd cifra de 20. Diferiţi catalizatori cu aceeaşi compoziţie s-au deosebit între ei prin alegerea materiei prime de la care s-a pornit, condiţiile de precipitare (durata, *p*H, etc) gradul de spălare al impurităţilor modul de amestecare al componentelor etc.

La un studiu mai aprofundat al catalizatorului mai sus indicat, schimbînd proporţiile promotorului, modul de preparare al componentei de dehidrogenare, care serveşte totodată ca suport şi condiţiile de lucru am putut ajunge la randamente de peste 80 %, ceea ce constituie un salt calitativ serios în utilizarea alcolului etilic pentru producerea de butadienă.

Încercările noastre preliminare au fost efectuate într-o aparatură de sticlă cu un reactor de 20 cm³, studiul definitiv al catalizatorului fiind apoi urmărit într-o instalaţie metalică cu un reactor de 1 litru în care în afară de influenţa diferiţilor parametri asupra randamentului, s-a putut urmări viaţa catalizatorului, descreşterea activităţii în decursul unui aceluiaşi ciclu, regenerarea catalizatorului şi influenţa diverselor adaosuri la materia primă.

Instalaţia de laborator folosită de noi este destul de simplă şi ne-a permis verificarea catalizatorilor pe un volum de 20 cm³, astfel încît debitul de alcool, să nu depăşească cantitatea de 10—15 cm³/h. Debitul constant este asigurat în această instalaţie printr-un sistem de ridicare a lichidului de alimentare (alcoolul) prin intermediul unei coloane de mercur, preîncălzirea făcîndu-se în baia de încălzire a reactorului, alcoolul trecînd în stare de vapori printr-o serpentină, astfel încît la intrarea în zona de reacţie atinge temperatura necesară. Separarea gazelor de reacţie de produsele condensabile — alcoolul, aldehida acetică, apa de reacţie şi alte hidrocarburi lichide, s-a făcut într-o coloană compusă din două părţi: în partea ei superioară aceasta are funcţia unui schimbător de căldură, iar în cea inferioară — unei coloane de rectificare. La baza acestei coloane produsele condensabile sînt strînse într-un balon, gazele fiind evacuate pe la partea ei superioară şi captate într-un gazometru.

Cîteva cuvinte despre modul în care s-a ajuns la mărirea randamentului de la 61 % la 80 % la acest catalizator, denumit de noi catalizatorul nr. 10.

a) S-au efectuat o serie de încercări care au avut drept scop variaţia între limite reduse ale cantităţii de oxid de magneziu folosită, ajungîndu-se la concluzia că o variaţie între 76—80 % în procente greutate a acestei componente nu influenţează sensibil randamentul reacţiei.

b) În ceea ce priveşte variaţia procentajului de Cr_2O_3 între limitele de 2 — 3,5 %, s-a putut scoate în evidenţă un maxim bine definit al curbei respective, care corespunde unui procentaj de 2,5 % Cr_2O_3 (vezi fig. 1).

c) Temperatura optimă de reacţie este de 420°C fapt care rezultă din grafic (fig. 2). După cum se vede atît randamentul, cît şi conversia urmărită în decurs de 12 ore scade cu timpul, la început atingînd valori în jurul unui procentaj de 80 % respectiv 50 %, pentru a scădea la 70 % respectiv 30 % şi chiar mai puţin. Dacă o temperatură de 430°C favorizează un randament iniţial ceva mai mărit, temperatura de 420°C este însă preferabilă menţinerii în timp a unui randament ridicat.

d) În condiţiile de laborator s-au variat timpurile de contact între 3 şi 7 secunde, dovedindu-se că timpul de contact optim se situează în jurul de 4,5 secunde, ceea ce corespunde unei viteze volumetrice de 0,8 l alcool pe oră pentru 1 litru de catalizator, fapt confirmat în instalaţia pilot.

e) Din analiza reacţiilor intermediare ale ecuaţiei generale de obţinere a butadienei din alcool etilic, se vede că aldehida acetică este unul din produsele intermediare. Adăugînd o proporţie de 10 % în volume aldehidă acetică la amestecul de reacţie am putut obţine o creştere a randamentului cu

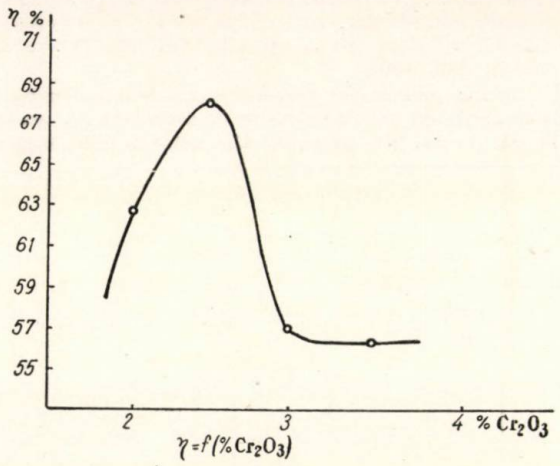


Fig. 1.

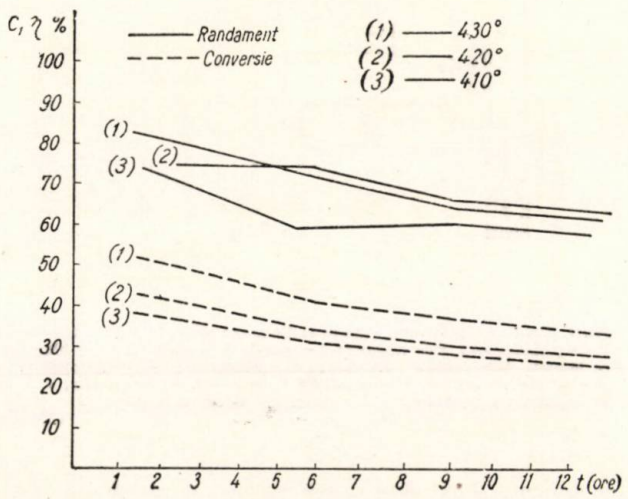


Fig. 2.

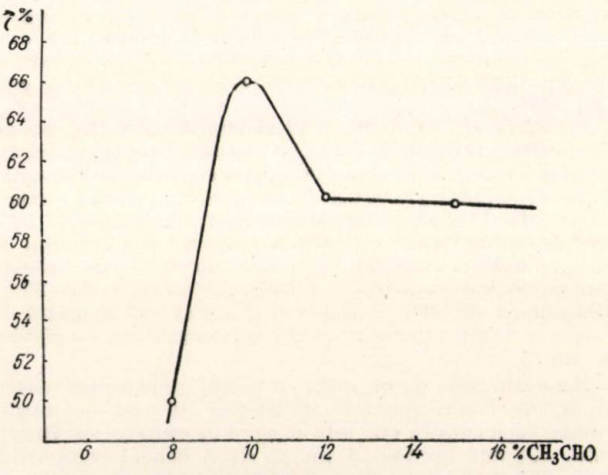


Fig. 3.

6—7 %. Influenţa proporţiei de aldehidă acetică adăugată la alcool etilic este redată în graficul alăturat (vezi fig. 3). Ameliorarea randamentului în urma adăugării aldehidei

acetice ne arată că viteza reacţiei de dehidrogenare a alcoolului pe catalizatorul nostru este mai mică decît cea de deshidratare şi decît cea de condensare. Adaosurile de aldehidă acetică au însă şi o altă influenţă pozitivă asupra reacţiei. Scade simţitor procentajul de hidrogen, mărindu-se astfel cel de butadienă faţă de volumul total de gaze de reacţie. Deoarece concentraţia butadienei creşte (pînă la 31—33 %) separarea acesteia din amestecul de reacţie este mult uşurată şi se face în condiţii mai bune.

În cursul experienţelor noastre s-a constatat că curba care redă descreşterea randamentului în decursul unui aceluiaşi ciclu este destul de abruptă. Descreşterea randamentului se datoreşte, după cum se ştie depunerii de cărbune pe catalizator. Adăugînd un procentaj de 5 % apă la amestecul de reacţie, descreşterea randamentului este mai puţin sensibilă, datorită regenerării în mers a catalizatorului, apa reacţionînd cu cărbunele depus pentru a da oxid de carbon şi hidrogen. Este adevărat că randamentul obţinut în primele ore este mai mic cu cîteva procente, în schimb însă, nivelul la care se menţine, după o funcţionare neîntreruptă de 12—15 ore este mai mare.

Încercările de înlocuire a promotorului de Cr_2O_3 nu au dat rezultate favorabile. Bazaţi pe considerentul că o componentă puternic dehidrogenantă ar putea ameliora randamentul în butadienă, fără a fi nevoie de un adaos de aldehidă acetică, am introdus în compoziţia catalizatorului o cantitate de 10 % oxid de zinc în dauna oxidului de magneziu şi a oxidului de crom, eliminînd complet pe acesta din urmă. În această serie de încercări randamentele nu au depăşit valorile de 32 %. Concentraţia de 69 % hidrogen şi 1,75 % etilenă în gazul de reacţie confirmă acţiunea puternic dehidrogenantă a oxidului de zinc.

Într-o altă serie de încercări s-a înlocuit promotorul nostru de oxid de crom, parţial sau integral cu oxid de cobalt. Acesta, după cum se ştie este un agent de condensare. Rezultatele obţinute au fost destul de slabe. Numai compoziţia 0,5 % CoO + 2,5 % Cr_2O_3 a furnizat rezultate apropiate de cele optime şi anume un randament de 59 % în butadienă. Concentraţia mare de etilenă obţinută în încercările cu 2,5 % oxid de cobalt ne arată acţiunea puternic deshidratantă a acestui oxid.

Instalaţia pilot pe care s-au continuat cercetările noastre are un reactor de 1 litru. Construită în întregime în atelierele institutului nostru, ea a avut drept scop şi verificarea procedeului de separare a butadienei din gazele de reacţie descris în literatură [9].

Prima parte a instalaţiei unde are loc reacţia propriu zisă, reproduce într-o oarecare măsură instalaţia de laborator, (fig. 4). Astfel din rezervorul *1* alcoolul intră prin cădere

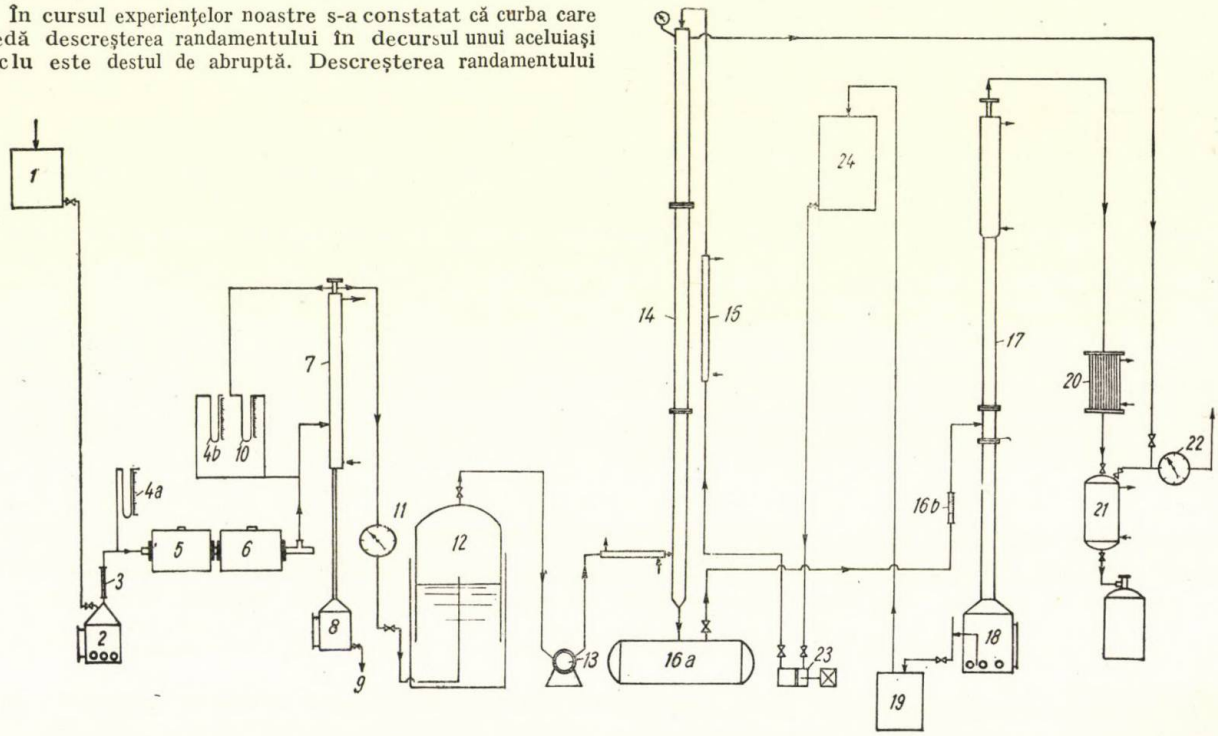


Fig. 4. Schema pilotului ptr. butadiena din alcool etilic: *1* — rezervor de alimentare cu alcool etilic; *2* — evaporator; *3* — rotametru; *4* — (*a*, *b*) manometru; *5* — supraîncălzitor; *6* — reactor; *7* — coloana de condensare; *8* — blaz pentru condensat; *9* — vas pentru recepţia condensatului; *10* — manometru diferenţial cu mercur; *11* — contor de gaze; *12* — gazometru; *13* — compresor; *14* — coloană pentru absorbţia butadienei în alcool etilic; *15* — refrigerent; *16* — (*a*) rezervor pentru alcool saturat în butadienă, (*b*) rotametru; *17* — coloana de desorbţie; *18* — blaz cu alcool sărac în butadienă; *19* — vas intermediar; *20* — schimbător de căldură; *21* — colector de butadienă lichidă; *22* — contor de gaze; *23* — pompă pentru alimentarea coloanei cu alcool; *24* — rezervor cu alcool pentru absorbţie

în evaporatorul *2*, iar de aici trecînd printr-un rotametru *3* intră în preîncălzitorul *5* şi reactorul *6*. Amestecul de reacţie este separat în schimbătorul de căldură *7*, lichidul adunîndu-se în blazul *8*, iar amestecul de gaze în gazometrul *12*. De aici gazele sînt comprimate cu ajutorul compresorului *13* într-o coloană de absorbţie *14*, care funcţionează sub o presiune de 4 at. Gazele circulă de jos în sus, iar în contracurent circulă alcool etilic, utilizat de noi drept solvent selectiv pentru butadienă. Alcoolul saturat cu butadienă este colectat sub presiune în rezervorul *16a*. Alimentarea coloanei *14* cu alcool etilic se face cu ajutorul unei pompe de lichid cu debit reglabil *23*. Sub acţiunea presiunii din vasul *16a*, alcoolul saturat intră într-o coloană de desorbţie cu funcţiune continuă *17*; alcoolul desaturat se scurge din blazul acestei coloane *18*, în rezervorul intermediar *19*, iar butadiena desorbită după ce este lichefiată în schimbătorul de căldură multitubular *20* se colectează în rezervorul *21*. Gazele nelichefiabile (etilena, bioxid de carbon, hidrogenul) la temperatura solei, care circulă prin schimbătorul de căldură (15°C) sînt evacuate în aer după ce trec prin contorul *22*. Instalaţia mai este prevăzută cu un agregat frigorific, care furnizează sola de răcire pentru schimbătoarele de căldură, cu aparatele de măsură şi control şi cele de reglare automată a temperaturii.

În această instalaţie au fost verificaţi parametrii stabiliţi în instalaţia de laborator, durata maximă a unui ciclu de funcţionare a catalizatorului, procedeul de regenerare şi viaţa catalizatorului, cît şi modul de separare a butadienei din amestecul de reacţie.

S-a dovedit că ciclul de reacţie rentabil se situează în jurul a 14—15 ore. În acest interval randamentul scade bine înţeles, păstrînd însă pînă la sfîrşit o valoare care redă un randament mediu de aproximativ 70%. Astfel, în încercările efectuate în condiţii optime randamentul şi conversia după diferite intervale de timp de la începutul ciclului, au următoarele valori: după 3 ore de funcţionare conversia 38, 75% — randamentul 81%; după 6 ore conversia 33,3%— randamentul 77,3%; după 9 ore conversia 30% — randamentul 74,5%, pentru ca media după 12 ore să reprezinte 26,9% în ceea ce priveşte conversia şi 70,5% randamentul. După acest interval de timp o continuare a funcţionării catalizatorului nu este judicioasă, nu numai prin faptul că randamentul scade, dar şi din cauză că pe măsura depunerii de cărbune pe centrele active ale catalizatorului se măreşte cantitatea de butilenă. Aceasta se întîmplă din cauza că întîi scade activitatea deshidratantă a catalizatorului. Un procent prea mare de butilene nu este permis fiindcă această conponentă nu se poate separa de butadienă prin absorbţie selectivă, rămînînd în produsul final obţinut. Se impune deci întreruperea alimentării cu alcool şi începerea regenerării. Este clar că dacă catalizatorul, ar putea fi menţinut tot timpul într-o stare de activitate corespunzătoare stării lui din primele 2—3 ore de funcţionare, s-ar realiza o ameliorare simţitoare a procedeului deoarece:

a) În primul rînd conversia şi randamentul ar putea fi menţinute la un nivel foarte ridicat (40% respectiv 80%).

b) Procentajul de butilenă în butadiena finală ar putea fi micşorat simţitor ceea ce ar îmbunătăţi simţitor calitatea produsului.

Acest lucru se poate obţine prin procedeul de efectuare a reacţiei în strat fluidizat, procedeu în care catalizatorul circulînd continuu între reactorul propriu zis şi vasul de regenerare este menţinut într-o stare continuu activă.

Stratul fluidizat mai prezintă avantajul de a folosi pentru reacţie însăşi căldura de ardere a cărbunelui depus pe catalizator şi să asigure în mediul de reacţie o repartizare uniformă a temperaturii.

Încercările preliminare în această direcţie efectuate la ICECHIM s-au soldat cu rezultate promiţătoare deschizînd perspective noi acestui procedeu.

După o funcţionare de 330 ore catalizatorul şi-a păstrat aceiaşi activitate ca la început. Trebuie subliniat că regimul la care a fost supus catalizatorul era cu mult mai sever decît în instalaţiile industriale obişnuite, deoarece se ştie că o întrerupere repetată a instalaţiei, aşa după cum a avut loc la noi, scurtează viaţa catalizatorului.

Catalizatorul a fost folosit sub formă de granule poroase avînd dimensiunile 3/3 mm obţinut prin extruderea şi tăierea tăiţeilor obţinuţi. Acest catalizator a avut o rezistenţă mecanică satisfăcătoare. S-a încercat şi un catalizator presat sub formă de pastile, care are o rezistenţă mecanică mai bună şi care a dat rezultate la fel de bune ca şi primul.

Compoziţia şi separarea gazelor de reacţie

Din reacţia de transformare a alcoolului din butadienă, afară de aceasta mai rezultă şi alte gaze: butilene, etilenă, hidogen, bioxid de carbon, metan şi oxid de carbon. Conţinutul procentual al principalelor componente gazoase oscilează în jurul următoarelor valori:

CO_2	3%
C_2H_4	6,5%
C_4H_8	6%
C_4H_6	30%
H_2	50%

Imediat după separarea fazei lichide, butadiena trebuie separată din amestecul de gaze. Aceasta se realizează prin absorbţie selectivă în coloane cu umplutură în contracurent. Se cunosc cîţiva absorbanţi pentru butadienă: petrol lampant, alcool etilic, tetralină şi terebentină. Selectivitate exclusivă pentru butadienă nu prezintă nici unul din aceştia. Se preferă alcoolul, deoarece prin folosirea lui se elimină pericolul de îngheţare a coloanei atunci cînd se lucrează pe timp de iarnă cu gaze umede, iar operaţia de desorbţie a butadienei din alcool este mai uşoară decît din alţi absorbanţi (tensiune de vapori redusă la regimul de temperatură respectiv). În afară de aceasta alcoolul folosit la absorbţia butadienei se poate utiliza ulterior ca materie primă.

Din literatură [10] reiese că condiţiile optime de absorbţie a butadienei din amestecul de gaze în alcool sînt următoarele:

a) Regimul de presiune optimă 4 at.

b) La această presiune absorbţia se face la temperatura camerei.

c) O cantitate de aproximativ 6% alcool, care circulă în sistemul absorbţiei-desorbţie trebuie înlocuită la fiecare 24 ore.

Bazaţi pe acest considerent, am efectuat procesul de absorbţie la o presiune de 4 at şi la o temperatură de 10...15°C. Răcirea alcoolului înainte de a intra în coloană într-un refrigerent sistem ţeavă în ţeavă a asigurat compensarea cantităţii de căldură degajată în timpul procesului (8 500 cal/mol C_4H_6 = 157 kcal/kg). În aceste condiţii am avut o absorbţie practic completă a butadienei în alcool ceea ce reiese din analiza gazului de intrare şi cel de ieşire din coloană:

	Intrare	*Ieşire*
C_4H_6	28,8%	0,3 %
C_4H_8	5,7%	0,1 %
C_2H_4	5,2%	7,55%
CO_2	2,5%	3,62%
O_2	0,6%	1,7 %
H_2	52,0%	75,0 %

Reiese deci că în aceste condiţii absorbţia hidrocarburilor C_4 a fost practic totală. Compoziţia finală a butadienei rezultată este următoarea:

C_4H_6	80%
C_4H_8	19%
C_2H_4	0,2%
CH_3CHO	0,78%

După cum se vede în produsul finit mai rămîne o cantitate mică de aldehidă acetică, care este totuşi peste limita admisă (0,1%). În instalaţiile industriale resturile de aldehidă acetică sînt eliminate prin spălări cu apă care se efectuează în vase speciale cu agitare puternică şi cu funcţionare continuă. În instalaţia noastră intercalînd două turnuri de uscare umplute cu hidroxid de sodiu între gazometru şi compresorul coloanei de absorbţie, am putut obţine un produs practic lipsit de aldehidă acetică.

Concentraţia butadienei în alcoolul saturat a atins în condiţiile noastre un procentaj de 9,4% în greutate.

Izoterma de absorbţie pentru butadiena în alcool etilic poate fi redată prin următoarea expresie, stabilită empiric de către S m i r n o v şi T i u t i n a:

$$y = [200 + 7\ (T-273)]x^{0,74}$$

în care y — este concentraţia butadienei în gazul de contact exprimat în g/m³, iar x — concentraţia butadienei din alcoolul etilic saturat în procente greutate. Luînd drept bază de calcul pentru y cifra de 700 (corespunde unei concentraţii de 30% vol. C_4H_6 în gaze) şi temperatura de 10°C la care are loc procesul de absorbţie, am găsit pentru x o valoare de 3,62%. Lucrînd la o presiune de 4 at am putut ridica după cum am arătat mai sus, valoarea lui x la aproape 10%.

Produse secundare şi utilizările lor

În ceea ce priveşte produsele lichide ale reacţiei ele au fost separate, fracţionate şi apoi identificate fie prin constantele lor fizice, fie prin reacţii chimice caracteristice.

Astfel în stratul inferior al „condensatorului" au fost identificate următoarele componente:

Alcool etilic (nereacţionat)	45,7 %,	în g
Aldehidă acetică	3,25 %	„ „
Eter etilic	4,58 %	„ „
Butanol	4,78 %	„ „

În stratul superior au fost identificate următoarele componente :

Pentenă	0,8	%	în greutate
Pentadienă 1,3	1,2	%	„ „
Hexenă	1,05	%	„ „
Hexadienă 2,4	1,25	%	„ „
Xileni	0,79	%	„ „
Eterul etil-butilic	0,1	%	„ „
Aldehida butirică	0,6	%	„ „
Aldehida crotonică	2,55	%	„ „
Alcool butilic *n*	0,6	%	„ „
Alcool hexilic *n*	0,1	%	„ „
Alcool crotilic	0,8	%	„ „
Metiletilcetonă	0,2	%	„ „
Acetonă	0,85	%	„ „

Dintre aceste produse pot fi reciclate în afara alcoolului etilic, aldehida acetică, aldehida crotonică şi alcoolul crotilic. Butanolul, producţia căruia pentru fiecare tonă de butadienă produsă se ridică la aproximativ 100 kg, poate fi folosit de către industria maselor plastice la sinteza plastifianţilor.

Olefinele (pentena şi hexena) pot servi la oxosinteză, pe cînd dienele respective — la obţinerea prin polimerizare a unor polimeri utilizaţi în industria cauciucului sub denumirea de „ESCOL".

În ceea ce priveşte valorificarea produselor secundare gazoase ale reacţiei (etilenă şi butilenele) ele ar putea fi folosite la sinteze chimice — prima chiar pentru sinteza alcoolului etilic sau a polietilenei — iar butilenele pentru fabricarea directă a butadienei prin procedeul de dehidrogenare. Avînd însă în vedere dificultatea separării ei şi a cantităţii reduse, actualmente etilena se foloseşte împreună cu celelalte gaze de reacţie drept combustibil.

În ultima perioadă a studiului nostru, reactorul de 1 litru a fost înlocuit cu un reactor mai mare de 10 litri. Înlocuirea s-a făcut pentru a verifica comportarea catalizatorului şi parametrul stabilit pe o instalaţie mai mare, construcţia reactorului fiind de data aceasta mai apropiată de cea folosită în mod obişnuit în industrie. Totodată am asigurat printr-o producţie mai susţinută cantităţile necesare de butadienă pentru studiile de polimerizare. Avînd de-a face cu cantităţi mai mari de catalizatori, asigurarea unui cîmp izotermic cît mai omogen în toată masa catalizatorului, era o problemă mai dificilă decît în cazul reactorului de 1 litru, ţinînd seama de faptul că coeficientul de conductibilitate termică pentru catalizatori de genul celui folosit de noi este mult sub 1 kcal/h m²°C. S-a impus deci alegerea unui reactor cu o rază hidraulică minimă. S-a ales astfel un reactor cu secţiune transversală în formă dreptunghiulară cu laturile de 250 şi 40 mm. Înălţimea reactorului este de 1 000 mm. Reactorul este confecţionat din oţel inoxidabil V2A. La această instalaţie a fost schimbat evaporatorul şi supraîncălzitorul vaporilor de alcool etilic. În loc de un singur schimbător de căldură au fost utilizaţi de data aceasta două schimbătoare de căldură multitubulare. Primul, răcit cu apă a asigurat condensarea fracţiunilor grele, iar cel de al doilea, răcit cu solă de — 5°C condensarea fracţiunilor uşoare. În rest instalaţia nu a suferit modificări, (vezi fig. 5).

Această instalaţie a funcţionat 120 ore obţinîndu-se o cantitate de aproximativ 50 kg butadienă de 78—80 %.

Experienţele de polimerizare efectuate cu butadiena obţinută, atît pentru obţinerea cauciucului S.K.B., cît şi S.K.S. au reuşit integral, obţinîndu-se polimeri cu bune proprietăţi.

Catalizatorul cu care am obţinut randamentele amintite nu este de fapt un catalizator nou. În decursul acestei lucrări

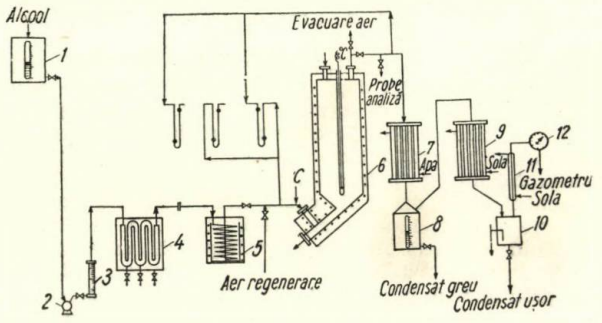


Fig. 5. Stația pilot pentru fabricarea butadienei din alcool etilic cu reactor vertical : *1* — rezervor alcool ; *2* — pompă de alcool ; *3* — rotametru ; *4* — evaporator ; *5* — preîncălzitor ; *6* — reactor ; *7* — schimbător de căldură ; *8* — vas de colectare ; *9* — schimbător de căldură ; *10* — colector ; *11* — refrigerent ; *12* — contor de gaze

s-au studiat însă mai amănunţit atît influenţa diverselor componente ale acestui catalizator, cît şi influenţa temperaturii şi a timpului de contact, ceea ce ne-a permis să obţinem randamente care nu au fost atinse anterior.

Credem că nu greşim dacă vom afirma că cercetările acestui catalizator ar trebui continuate, căci este posibil ca pe lîngă o ameliorare a randamentelor să se obţină o realizare a procesului în condiţii mai blînde de temperatură, ceea ce ar constitui un nou progres.

*

La această problemă au colaborat : tov. ing. Diaconescu Ion, inginer Herţog Ana-Maria, inginer Weinberg Maria şi inginer Alex. Topciu, care cu pricepere şi devotament au efectuat multiplele lucrări în laborator şi la staţia pilot.

Tov. inginer Alex. Huch, Director Tehnic al ICECHIM-ului pentru sfaturile sale, cît şi pentru asistenţa tehnică acordată în etapele cele mai importante ale acestei lucrări, îi exprim pe această cale mulţumirile noastre.

Bibliografie

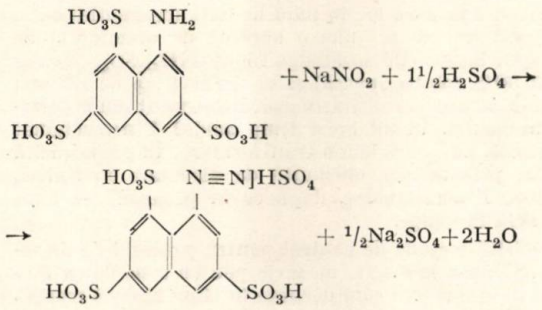
[1] *Ipatieff V. N.* : Jurnal Pract. Chem., 2, 67, 1903.
[2] *Lebedeev S. V.* : Brevet rus 24, 293, noemb., 24, 1931.
[3] *Barron H.* : Synthetic Rubber ed. II New-York 1944.
[4] *Corson B. B.* şi colab. : Ind. Eng. Chem. 41, 1012—17 1949.
Corson B.B. colab : Ind. Eng. Chem. 42, nr. 2, 1950, C.A. 1950, 3874.
[5] *Srimivazan* şi *Hazra* : Science and Culture 14, 436—7 1949 ; C.A. 1949 7898.
[6] *Talaly A.* şi *Magat M.* : „Synthetic rubber from alcohol 1945.
[7] * * * : C.A. 1948—730.
[8] * * * : BIOS — I.D.T. nr. 12.214.
[9] *Smirnov N. I.* : Cauciucuri sintetice ed. 1945.
[10] *Zhigalin L.* : Cauciuc sintetic 4 ; nr. 5, 1935, pag. 22.

CONTRIBUȚII LA SINTEZA ACIDULUI 1-OXINAFTALIN-3,6,8-TRISULFONIC ȘI METODA DE ANALIZĂ ÎN CONTROLUL PROCESULUI DE DIAZOTARE A ACIDULUI 1-AMINONAFTALIN-3,6,8-TRISULFONIC

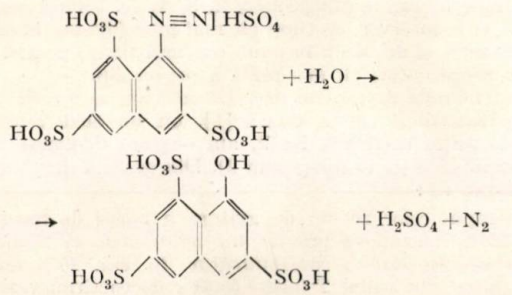
Ing. A. SPILIADIS, ing. D. BREȚCANU și chim. ELENA BĂDIC

Acidul 1-oxinaftalin—3,6,8—trisulfonic (acid ONT) se prepară din acidul 1-aminonaftalin — 3,6,8 — trisulfonic (acid *T*) prin diazotare și hidroliza sării de diazoniu obținute, după reacțiile :

a) diazotarii



b) hidroliză



Diazotarea are loc în soluție de H_2SO_4 33 %, concentrație la care reacția decurge în condiții speciale.

Pentru această sinteză, indicațiile din literatură sînt foarte vagi. Există o singură rețetă citată [1], mult mai documentată decît celelalte, în care se dau următoarele detalii privind procesul de diazotare și hidroliză.

După amestecarea acidului *T* cu H_2SO_4 33 %, se agită masa 2 ore la 10...15°C pentru omogenizare.

— Se picură o soluție de $NaNO_2$ 25 % în decurs de 6 ore.

— După introducerea $NaNO_2$ se agită 15—20 ore la 10...15°C.

— Se încălzește apoi de la 15...60°C într-un timp neindicat.

— Se menține la 60...70°C timp de 1/2 ore.

— Se încălzește de la 70...80°C într-un timp neindicat.

— Se menține la 80°C timp de 6 ore.

Se aduce la fierbere și se menține pînă la dispariția HNO_2.

Masa care rezultă din operațiile de diazotare și hidroliză este supusă unui șir de operațiuni pentru a se obține acidul ONT ca produs finit. Studiul nostru s-a îndreptat numai asupra fazei de diazotare, pentrucă hidroliza și celelalte operațiuni pot fi urmărite prin metode clasice de control în fabricație.

Pentru faza de diazotare, rețeta citată [1] nu dă nici un fel de indicații în legătură cu iuțeala de diazotare, cu influența purității acidului *T* asupra acestei iuțeli și cu metoda de control în fabricație pe traseul diazotării.

După rețeta citată [1] se părea că diazotarea are loc complet la 10...15°C, după cele 26 ore de reacție și că deci, încălzirea de la 20°C în sus ar urmări un singur scop : efectuarea hidrolizei. În același timp am luat în considerație faptul că diazotarea, în cazul acestui produs, se face la o concentrație de 33 % H_2SO_4 și nu la o diluție mai mare, numai pentru motivul că hidroliza are loc în condiții optime la această concentrație. Acidul *T* poate fi diazotat (fiind ușor solubil sub formă de clorhidrat sau sulfat) fără dificultăți la diluții

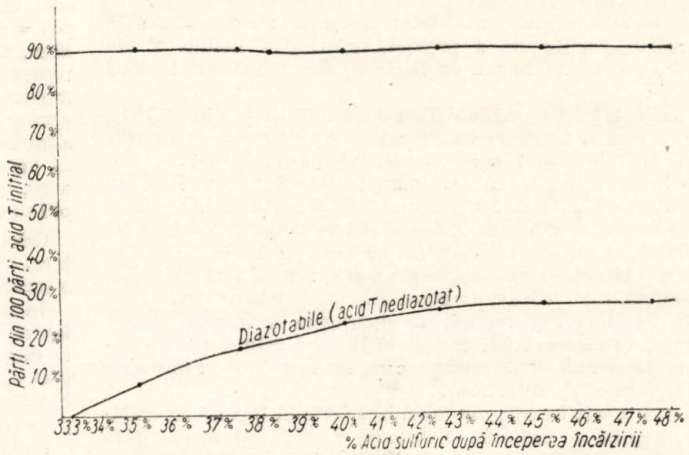


Fig. 1. Cuplabile cu *p*-nitrofenildiazoniu în mediu de acid acetic (acid *T* + ONT)

mari. Aceasta însă atrage după sine pentru faza următoare (hidroliză) necesitatea reglării concentrației de H_2SO_4 prin adăugarea de mari cantități de H_2SO_4 conc., ceea cc nu este indicat pentru procesul de prelucrare a masei rezultate la hidroliză, unde ar fi necesare îndelungate evaporări și consumuri enorme de $CaCO_3$ pentru neutralizare.

Pentru a verifica dacă diazotarea se termină în momentul în care începe încălzirea, am făcut o serie de șarje, ținînd seama de faptele de mai sus, în care am modificat concentrația de H_2SO_4 prin adăugarea de H_2SO_4 conc. în masa de reacție în momentul începerii încălzirii, adică după 26 ore de reacție la 10...15°C.

În felul acesta, dacă diazotarea s-ar fi terminat la sfîrșitul perioadei de reacție la 10...15°C, atunci în produsul finit (acidul ONT) nu ar fi trebuit să găsim acid *T* nediazotat.

În realitate prin mărirea concentrației de H_2SO_4 în timpul încălzirii, am observat că procentul de acid *T* nediazotat din produsul finit crește, ceea ce arată că diazotarea continuă și după terminarea celor 20 de ore de agitare la 10...15°C, fiind influențată negativ de mărirea concentrației H_2SOl_4 (vezi diagrama 1). Se observă că la concentrația de 33 % H_2SO_4 conținutul în acid *T* nediazotat din produsul finit este minim.

Concluzia acestor încercări a fost că *diazotarea acidului T în H_2SO_4 33 % decurge foarte lent și nu se termină chiar după 26 ore de reacție la 10...15°C, deși există în tot acest timp un pronunțat exces de* HNO_2. Diazotarea continuă deci și după terminarea acestei perioade, în timpul perioadei de încălzire. Remarcăm însă că în toate variantele încercate randamentul final în cuplabile totale (acid ONT + acid *T* nereacționat, dozate împreună cu *p*-nitrofenildiazoniu *n*/10 în mediu de acid acetic, conform literaturii), însumează circa 90 % din acidul *T* inițial [2].

Se punea problema găsirii unei metode de control în fabricaţie pentru a cunoaşte în orice moment al fazei de diazotare, procentul de acid *T* nereacţionat din acidul *T* iniţial.

Desigur, nu era posibil să dozăm acidul *T* rămas nediazotat în masa de reacţie prin simpla diazotare în probe luate succesiv, deoarece am arătat mai sus că în tot timpul procesului este prezent un mare exces de acid azotos, care, prin simpla diluare a probei, ar fi diazotat practic instantaneu tot acidul *T* încă nereacţionat, făcînd deci imposibilă dozarea menţionată mai sus.

Trebuia deci ca, în proba luată din masa de reacţie, să se izoleze acidul *T* rămas nediazotat de acidul azotos aflat în exces, urmînd ca ulterior să se dozeze prin diazotare obişnuită acidul *T* rămas nereacţionat.

Nu am obţinut rezultate mulţumitoare în încercările făcute de a precipita cantitativ ionul NO_2^- din probă ca $AgNO_2$ deoarece la diluţia la care eram obligaţi să lucrăm, pentru a nu precipita concomitent şi sarea de argint a acidului *T* rămas nereacţionat, rămînea în filtrat o suficientă cantitate de ioni NO_2^- pentru a denatura rezultatul analizei ulterioare (solubilitatea $AgNO_2$ la rece este de circa 1/300).

De asemenea, nu am obţinut rezultate mulţumitoare în încercările făcute de a precipita cantitativ acidul *T* din probă ca sare de bariu, cu $Ba(OH)_2$ din următoarele două motive :

a) Sarea de bariu a acidului *T* are o solubilitate de circa 0,15 %, ceea ce este o pierdere considerabilă raportînd la cantităţile foarte mici de acid *T* nereacţionat, existente în probe.

b) Fiind obligaţi să executăm tratamentul cu $Ba(OH)_2$ la diluţia de H_2SO_4 de 33 % (pentru a nu da posibilitate reacţiei de diazotare să aibă loc instantaneu), cantitatea foarte mare de $BaSO_4$ rezultată concomitent cu sarea de bariu a acidului *T*, face extrem de greoaie filtrarea şi spălarea precipitatului, operaţiuni care totuşi trebuiau executate cantitativ.

Nu am încercat metoda de distrugere a ionului NO_2^- cu uree, deoarece acest tratament implică diluţii mari şi aciditate puternică, deci condiţii care ar denatura rezultatele analizei noastre ulterioare.

Ne-am oprit în cele din urmă la o metodă bazată pe anihilarea rapidă a acţiunei diazotante a acidului azotos prin alcalinizarea probei, urmată de distrugerea cantitativă a ionului NO_2^- la *p*H neutru şi, final, de dozare obişnuită prin diazotare a acidului *T* nereacţionat, aflat în probă.

Se cunoaşte următoarea reacţie caracteristică sărurilor de amoniu :

$$NO_2^- + NH_4^+ = N_2 + 2H_2O$$

Reacţia are loc la fierbere, la *p*H neutru sau slab acid (6,5). Descompunerea are loc foarte repede în mediul acid şi mult mai încet în mediul alcalin.

Dintre sărurile de amoniu am ales sulfatul de amoniu care are o foarte mare solubilitate în apă atît la rece, cît şi la cald.

În prima etapă am urmărit să stabilim care este concentraţia necesară de $(NH_4)_2SO_4$ pentru a distruge cantitativ, în timp minim, ionul NO_2^- aflat în cantitate şi concentraţie apropiată de condiţiile de lucru ale analizei. În acest scop am stabilit în cît timp dispare „excesul de nitrit" (controlat prin mici probe acidulate) într-o soluţie care conţine circa 0,7 g $NaNO_2$ la 500 cm³ de apă, prin fierbere cu $(NH_4)_2SO_4$ în proporţie progresivă (5 %, 10 %, 15 %, 25 %, 30 % şi 40 % soluţie apoasă). Am constatat că timpul de fierbere necesar pentru dispariţia completă a „excesului de nitrit", în aceste condiţii, scade odată cu creşterea concentraţiei de $(NH_4)_2SO_4$ de la circa 2 ore la 5 % $(NH_4)_2SO_4$ pînă la circa 15 minute la 30 % $(NH_4)_2SO_4$, după care scăderea devine neglijabilă. Am adoptat deci aceste ultime proporţii în metoda definitivă, menţinînd totuşi fierberea, pentru absolută siguranţă, 1/2 oră, deşi cantităţile de ioni NO_2^- existente în probele respective sînt în general mult mai mici.

Ne-am pus apoi problema cum vom executa neutralizarea pentru a îndepărta complet posibilitatea unei diazotări nedorite în cursul procesului de neutralizare. Am ajuns la concluzia că trebuie să turnăm rapid şi sub agitare proba acidă din masă într-un pahar care conţine o soluţie de NaOH 10 %, într-o cantitate care depăşeşte cu mult cantitatea necesară neutralizării. În acest fel avem tot timpul un mare exces de NaOH.

Din specificul acestei metode de neutralizare, rezultă şi problema dacă în momentul neutralizării nu s-ar putea produce o cuplare a acidului *T* diazotat cu acidul *T* rămas nereacţionat, cuplare care să denatureze într-o măsură oarecare rezultatele analizei. Din încercările făcute cu acid *T* diazotat şi acid *T*, la diferite *p*H-uri (puternic alcalin, neutru, slab acid şi puternic acid) care intervin în procesul analizei, am constatat că nu a avut loc nici o cuplare. Este probabil că lipsa cuplării se datoreşte unui efect de împiedicare sterică.

În baza încercărilor enumerate mai sus, am ajuns la forma definitivă a metodei de prelucrare şi de analiză a unei probe preluate din masa de reacţie, metodă care constă în următoarele :

Se preia prin sifonare din masa de reacţie, în cursul agitării, o probă suficient de mare din care se toarnă 40 g (cîntărire prin diferenţă) într-un pahar care conţine 200 g soluţie NaOH 10 %. Se neutralizează cu HCl concentrat pînă la *p*H = 6,5, cu mare atenţie pentru a nu trece la un *p*H mai acid, la care diazotarea ar avea loc în mod nedorit (reamintim că la *p*H = 6,5 nitritul nu are nici o acţiune de diazotare). Se diluează apoi la 500 cm³ se adaugă 150 g $(NH_4)_2SO_4$, (ceea ce reprezintă 30 % soluţie apoasă) şi se fierbe timp de 1/2 ore, în care timp se degajă cantitativ azotul provenit din descompunerea nitritului. În tot acest timp acidul *T* nereacţionat aflat în probă, nu suferă nici o transformare. În proba răcită se dozează, prin metoda obişnuită de diazotare cu $NaNO_2$ *n*/10, acidul *T* nereacţionat, după ce în prealabil s-a adus *p*H-ul la acid la Congo.

Odată găsită metoda de control pentru procesul de diazotare, am aplicat-o la o serie de şarje pentru a ne putea face o imagine despre modul cum decurge în timp această reacţie.

În scopul unei reprezentări sinoptice a procesului, am înscris rezultatele obţinute prin analiza probelor succesive în diagramele alăturate (diagramele 2, 3, 4, 5). Probele s-au luat duble şi la intervale de timp cît mai mici (din oră în oră la primele şarje şi din două în două ore mai tîrziu) pentru a permite o reprezentare cît mai reală a procesului.

Aplicînd metoda de control descrisă mai sus la o serie de şarje executate după reţeta citată [1], cu un acid *T* conţinînd mai puţin decît 6 % NaCl, am obţinut diagrame de tipul diagramei şarjei 19 (diagrama 2). Din această diagramă am constatat că :

a) În timpul celor 20 ore de agitare a masei de reacţie la 10...15°C, diazotarea practic nu avansează, ci rămîne mereu în acelaşi stadiu, corespunzător la circa 25 % acid *T* nereacţionat din acidul *T* iniţial (fapt care confirmă rezultatele primelor noastre încercări, citate mai sus).

b) Un avans sensibil îl înregistrează diazotarea în cursul încălzirii şi în special în perioada de încălzire de la 60...70°C, proporţia de acid *T* nereacţionat din acidul *T* iniţial coborînd în acest mic interval de timp de la 25 % la circa 5 %. Urmează apoi o diazotare mai lentă în cursul celor 6 ore de încălzire la 80°C, cînd evident, excesul de acid azotos a fost într-o mare măsură eliminat (fapt verificat de noi într-o încercare specială) şi are loc în mod predominant hidroliza sării de diazoniu a acidului *T*.

Se observă că procentul de acid *T* diazotat stabilit prin proba luată după 28 1/2 ore este foarte mic (0,5 %), cifră care corespunde cu cea găsită în produsul finit (acidul ONT) obţinut după întregul proces de prelucrare.

În baza rezultatelor obţinute mai sus ne-am propus să încercăm micşorarea timpului de menţinere la 10...15°C, care conform diagramei, era inutil să dureze 20 ore. În acest scop am executat o serie de şarje (toate cu un conţinut sub 6 % NaCl în acidul *T*), în care am redus timpul de agitare la 10...15°C, de la 20 ore la 2 ore şi totodată am mărit timpul de menţinere la 60...70°C, perioadă care s-a dovedit a fi deosebit de importantă în mersul diazotării, după cum am arătat mai sus.

Am obţinut diagrame de tipul şarjei 28 (diagrama 3) care confirmă concluziile noastre iniţiale cu privire la perioada de agitare la 10...15°C şi la perioada de încălzire, din care rezultă că prin reducerea timpului de agitare de la 20 ore la 2 ore, procesul decurge la fel şi rezultatul final rămîne neschimbat.

Alte variante încercate, prin care am mărit intervalul de menţinere la 60...70°C la 4 ore, nu au adus nici o schimbare a rezultatului final, aşa că socotim că este inutil să mai vorbim despre ele.

Am putut stabili în mod calitativ momentul în care se termină hidroliza controlînd prin cuplare cu soluţie de sare

şi cea de fierbere sînt practic inutile din punct de vedere al diazotării. Ele sînt însă necesare pentru perfectarea hidrolizei. Chiar după perfectarea hidrolizei, fierberea mai este necesară pînă la dispariţia excesului de acid azotos. Timpul de fierbere variază de la caz la caz. Deşi acest fapt nu constituie obiectul lucrării de faţă, menţionăm că în privinţa modului

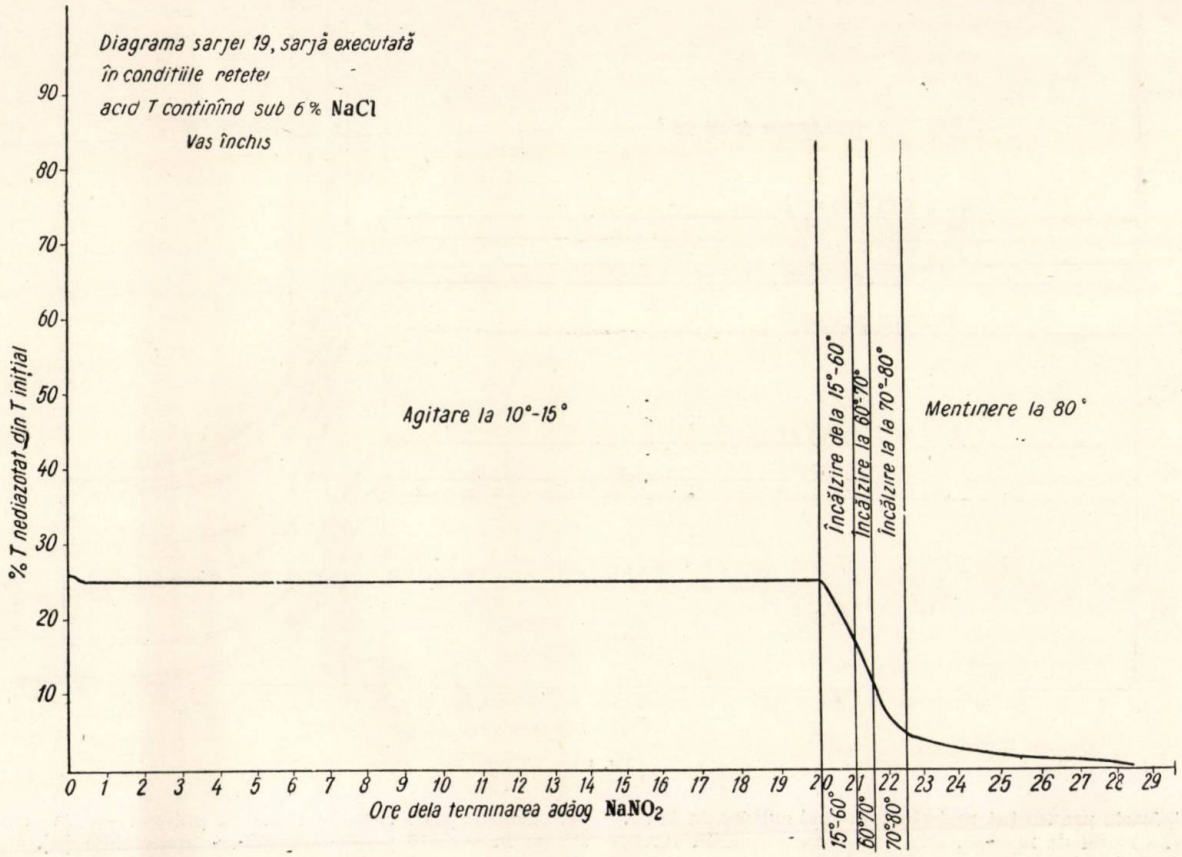


Fig. 2.

R pe hîrtia de filtru, momentul cînd nu mai avem sarea de diazoniu a acidului *T* în masa de reacţie. Bazîndu-ne pe aceste probe, am tras concluzia că perioada de menţinere la 80°C

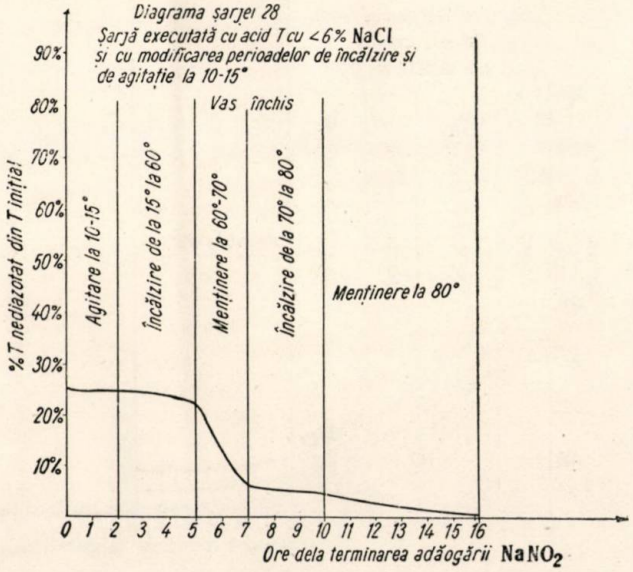


Fig. 3.

cum decurge hidroliza nu am urmărit să tragem concluzii cantitative, deoarece punerea la punct a unei metode cantitative de control a fabricaţiei şi apoi studiul procesului de hidroliză în sine, ar fi necesitat încă foarte mult timp.

Concluziile trase în urma variantelor încercate mai sus, ne-au permis să stabilim în mod definitiv timpul optim pentru diazotare, timp care se poate împărţi în felul următor :

două ore agitare la 10...15°C, după terminarea adăugării $NaNO_2$;

trei ore de încălzire de la 15...60°C ;

două ore menţinere la 60...70°C ;

două ore încălzire de la 70...80°C ;

şase ore menţinere la 80°C pentru perfectarea hidrolizei.

La acest timp se adaugă şi timpul necesar picurării soluţiei de $NaNO_2$ la început, precum şi timpul necesar fierberii la sfîrşit.

În încercările următoare am urmărit un alt aspect al problemei, apărut în urma observaţiei noastre că şarje executate în aceleaşi condiţii, dar pornind de la un acid *T* cu conţinuturi diferite de NaCl, dau rezultate finale diferite. Într-adevăr, dacă la şarja 20 (vezi diagrama 4), executată cu un acid *T* cu conţinut minim de NaCl, am obţinut un produs final lipsit de acid *T* nereacţionat, la şarja 25 (vezi diagrama 4), executată în condiţii absolut identice, dar pornind de la un acid *T* care conţine 30 % NaCl, am obţinut un produs final cu circa 25 % acid *T* nereacţionat din acidul *T* iniţial.

În scopul de a urmări de-a lungul întregului proces de diazotare influenţa NaCl, am executat o serie de şarje în vas deschis, în care am mărit progresiv cantitatea de NaCl, din acidul *T*, de la circa 6 % pînă la 40 % .

Rezultatele obţinute sînt înscrise în diagrama 4, unde se observă decalajul pronunţat dintre curbele care reprezintă descreşterea în timp a cantităţii de acid T nediazotat. Acest

b) Eliminarea NO din masa de reacţie se face destul de greu în cazul de faţă, deoarece la 10...15°C masa de reacţie se prezintă sub forma unei suspensii foarte vîscoase. Aşa

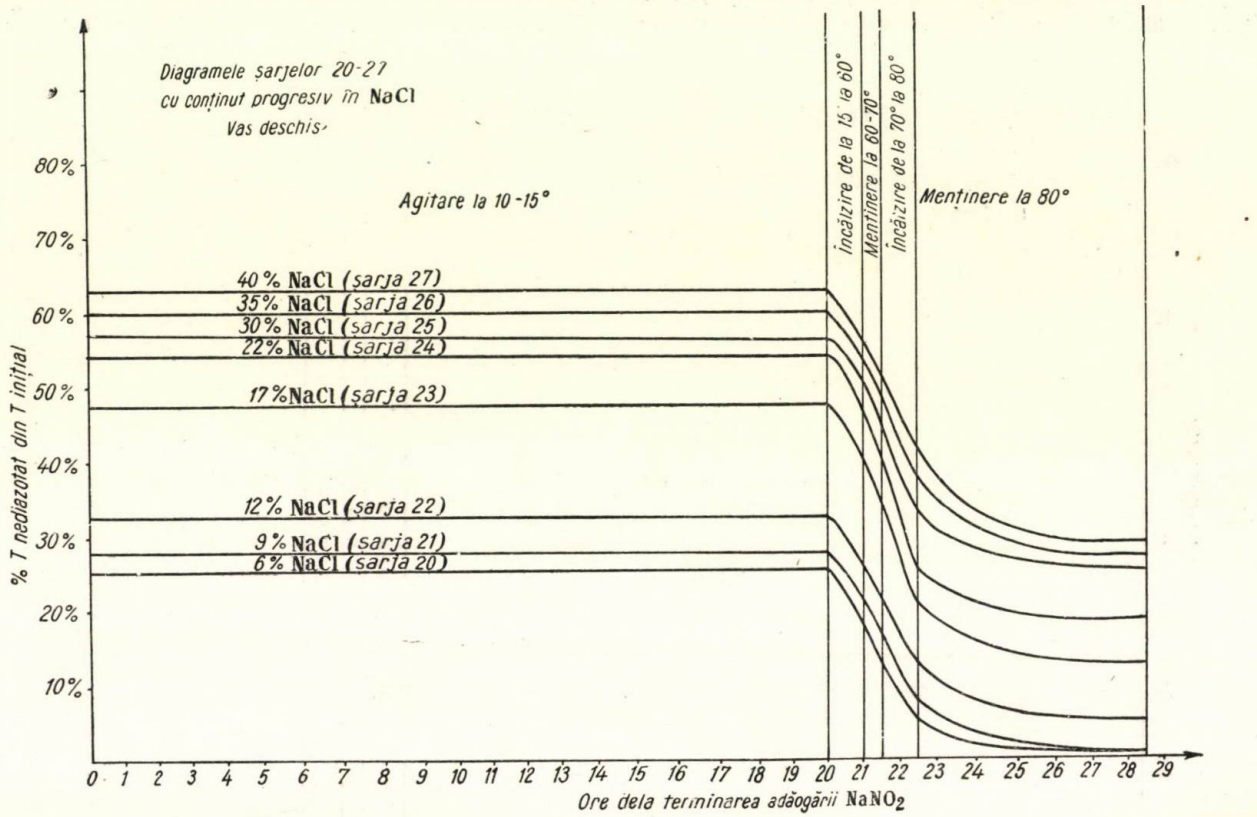


Fig. 4

decalaj, foarte pronunţat mai ales în timpul agitării la 10... ...15°C a masei de reacţie, tinde să se reducă mult în cursul perioadei de încălzire, fără a dispare însă complet.

Aceste fapte sînt explicabile dacă ţinem seama de echilibrul care se stabileşte în reacţiile la care participă concomitent acidul azotos şi anume între :

— reacţia de diazotare a acidului T şi

— reacţiile de descompunere ale acidului azotos [12]

$$3HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2NO + H_2O$$

$$NO + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow NO_2$$

În prima perioadă a diazotării la 10...15°C, iuţeala de diazotare este cu atît mai mică cu cît concentraţia în săruri minerale este mai mare. Pe de altă parte, în această perioadă are loc şi descompunerea acidului azotos. Viteza de descompunere este dată de relaţia :

$$-\frac{d(HNO_2)}{dt} = K\,\frac{(HNO_2)^4}{p^2NO} \qquad (1)$$

La sfîrşitul perioadei de agitare la 10...15°C, deşi decalajul între curbele reprezentative este mare, totuşi, în raport cu iuţeala de diazotare, care marchează diferenţe mari, descompunerea acidului azotos decurge relativ lent.

Între factorii care determină micşorarea vitezei de descompunere se află :

a) formarea de Na_2SO_4 în reacţia de diazotare, care stabilizează în oarecare măsură soluţia de acid azotos, fapt explicat prin apariţia ionului HSO_4^- în detrimentul concentraţiei de HNO_2 care figurează cu puterea 4-a în ecuaţia (1) [3 şi 7].

dar factorul pNO care intervine cu puterea −2 în ecuaţia (1) are în această perioadă o valoare apreciabilă [6].

Situaţia se schimbă însă în cursul încălzirii masei de reacţie, cînd viteza de descompunere a acidului azotos depăşeşte cu mult viteza de diazotare care creşte totuşi şi ea la cald.

Într-adevăr, pe de o parte, coeficientul K din ecuaţia (1) creşte exponenţial cu temperatura, dublîndu-se pentru fiecare 20°C, iar pe de altă parte, eliminarea NO, deci micşorarea

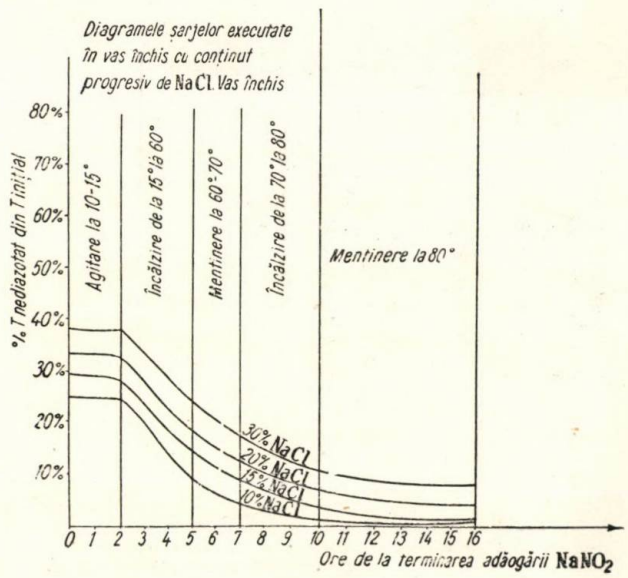


Fig. 5.

factorului pNO din ecuaţia (1), se face mult mai repede la cald, cînd soluţia devine foarte fluidă [12].

Toate acestea explică de ce reacţia de diazotare înregistrează la începutul încălzirii un progres chiar la şarjele cu conţinut ridicat în NaCl, datorită creşterii vitezei de diazotare la cald, dar rămîne totuşi curînd mult în urmă la aceste şarje din cauza enormei creşteri a vitezei de descompunere a acidului azotos şi pentru că o parte din acesta din urmă, a fost distrus deja în perioada de menţinere la 10...15°C.

Desigur, aceste concluzii cu privire la influenţa concentraţiei de NaCl asupra mersului diazotării, interesează fabricaţia acidului ONT din acidul *T* deoarece pun problema unei limite maxime a conţinutului de NaCl în acidul *T* folosit.

Menţionăm încă un aspect al problemei pe care l-au ridicat o serie de anomalii intervenite în mersul unor şarje, anomalii pe care le-am putut explica ulterior prin schimbarea condiţiilor de descompunere a acidului azotos.

Într-adevăr, executînd ulterior şarje similare, cu deosebire că vasele respective erau prevăzute cu capace şi cu sistem de refluxare (vas închis), am obţinut grupul de curbe din diagrama 5, unde decalajul între curbele şarjelor cu conţinut diferit de NaCl este mult redus faţă de şarjele executate în vas deschis.

Explicaţia reducerii decalajului trebuie căutată tot în echilibrul care se stabileşte între reacţiile la care participă concomitent acidul azotos, adică între reacţiile de descompunere a acidului azotos şi reacţia de diazotare, formulate anterior.

Într-adevăr, pe de o parte, viteza de descompunere a acidului azotos este în acest caz mult mai mică din motivele pe care le vom discuta ulterior, aşa încît concentraţia de acid azotos fiind în mod relativ mai mare, diazotarea decurge mai repede decît la vasul deschis. Pe de altă parte, viteza de descompunere a acidului azotos fiind mai mică şi iuţeala de diazotare rămînînd practic aceiaşi ca în vas deschis, se menţine un exces de acid azotos suficient chiar şi în perioada de încălzire. Aşa se explică faptul că vitezele rezultante cu care procesul de diazotare decurge la diferite concentraţii de NaCl în vas închis, sînt mult mai apropiate de viteza corespunzătoare concentraţiei minime de NaCl decît la vasul deschis.

Explicaţia reducerii pronunţate a vitezei de descompunere a acidului azotos în vas închis, constă în suprasaturarea soluţiei cu NO şi în creşterea enormă a presiunii parţiale a NO.

Într-adevăr în ecuaţia (1), factorul pNO intervine cu putere negativă —2. Literatura arată cu numeroase exemplificări cum toţi factorii care favorizează eliminarea NO, grăbesc descompunerea HNO_2 şi că dimpotrivă, toţi factorii care favorizează reţinerea în soluţie sau în atmosfera înconjurătoare a NO măresc stabilitatea HNO_2 [3,4,5 şi 9].

Astfel, printre factorii care favorizează eliminarea NO, deci descompunerea HNO_2, literatura enumeră acţiunea oxidantă a aerului şi acţiunea gazelor i ndiferente, suprafaţa mare, agitaţia puternică, acţiunea luminii etc [3, 4, 5].

Este însă evident că acţiunea aerului, acţiunea luminii precum şi posibilitatea de eliminare a NO sînt mult reduse la vasul închis faţă de vasul deschis, aşa că se explică efectul pronunţat de stabilizare a HNO_2 pe care-l are vasul închis faţă de vasul deschis. Am găsit chiar în literatură consideraţii privitoare la acţiunea de stabilizare a soluţiilor de HNO_2 pe care o are vasul închis, precum şi consideraţii privitoare la relaţii care există între stabilitatea soluţiilor de HNO_2, suprafaţa soluţiei, gradul de umplere al vasului etc. [3, 4, 5].

Practic concluzia noastră este că, pentru a se lucra în condiţii optime în instalaţia industrială, va trebui să se pornească de la un acid *T* care să nu conţină mai mult decît 15 % NaCl. Este indicat să se execute diazotarea în vas închis, deoarece în caz contrar este necesar un acid *T* cu maximum 9 % NaCl şi în afară de aceasta în vas deschis pot uneori interveni surprize din cauza acţiunii inegale şi neprevăzute a factorilor enumeraţi mai sus, care favorizează descompunerea HNO_2.

Studiul prezentat mai sus, aduce o contribuţie originală la sinteza acidului 1-oxinaftalin—3,6,8—trisulfonic. În acelaşi timp el pune la punct o metodă analitică originală de control în procesul de diazotare în soluţie de H_2SO_4 de concentraţie ridicată.

În cazul fabricaţiei acestui produs, lipsa acestei metode de control atrage după sine posibilitatea apariţiei în produsul finit a acidului *T* nediazotat.

Dat fiind că acidul l-oxinaftalin-3,6,8-trisulfonic este utilizat mai departe în fabricaţia acidului cromotropic, este evident că acidul *T* rămas ca impuritate ar afecta calitatea produsului finit.

Bibliografie

[1] * * * : Referat privind fabricaţi a acidului 1-oxinaftalin -3, 6, 8-trisulfonic din acidul 1-aminonaftalin-3, 6,8-trisulfonic, primit prin ajutor tehnic.

[2] * * * : Norme privind metoda de analiză pentru acidul l-oxinaftalin-3,6,8-trisulfonic, primit prin ajutor tehnic.

[3] *Abel E.* : Z. phys. Ch. *134*, 1928, 290.

[4] *Mukerji K. B.* : Z. Elektroch. *1925*, 255, 257.

[5] *Abel E.* : Z. Anorg. Ch. *139*, 1924, 21.

[6] *Klemenc A., Pollak F.* : Z. phys. Ch. *101*, 1922, 150, 167, 171.

[7] *Taylor W. J.* : J-Chem. Soc. *1927*, 1926.

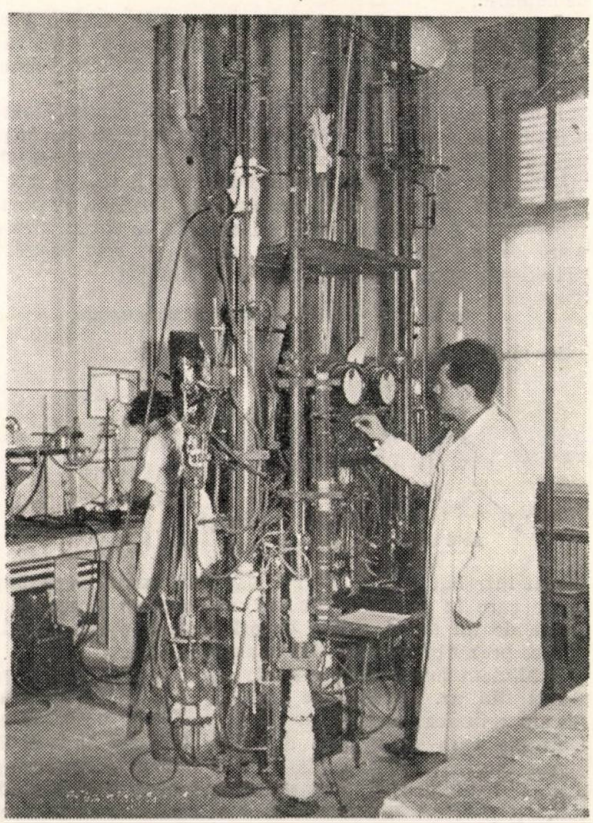
[8] *Rashig F.* : Z. Anorg. Ch. *17*, 1904, 1408.

[9] *Briner E., Durand E. L.* : C.r. *155*, 1912, 1495, 1497.

[10] *Abel E., Schmidt H.* : Z. phys. Ch. *132*, 1928, 76.

[11] *Arndt K.* : Z. phys. Ch. *39*, 1902, 64.

[12] *Veley V. H.* : Pr. Roy. Soc. *52*, 1892, 176, 189, 200.



Aspecte din laboratoarele ICECHIM

CERCETĂRI PRIVIND METODA DE DOZARE A ACIDULUI 1-OXI-NAFTALIN-3, 6, 8-TRISULFONIC ÎN PREZENȚA ACIDULUI 1, 8-DIOXINAFTALIN-3, 6-DISULFONIC (AC. CROMOTROPIC)

Ing. A. SPILIADIS, ing. DAN BREȚCANU și chim. ELENA BADICĂ

În industria de coloranți se folosește ca produs intermediar acidul 1,8-dioxinaftalin-3, 6-disulfonic (ac. comrotropic). Acesta se obține pe scară industrială prin topirea alcalină a acidului 1-oxinaftalin-3, 6, 8-trisulfonic (prescurtat acid ONT).

Este clar că în cursul procesului de topire alcalină apar concomitent ambii produși. Final trebuie să se obțină un acid cromotropic lipsit de acid ONT, netransformat. În caz contrar calitățile tinctoriale ale coloranților care se prepară din acid cromotropic sînt modificate.

Pentru motivele arătate mai sus, este necesară o metodă de control în fabricație care să urmărească transformarea acidului ONT în acid cromotropic precum și o metodă de dozare a acidului ONT în produsul finit.

În literatura existentă este menționat de multe ori acest proces de fabricație, fără a exista niciun fel de indicație privind metoda de control în fabricație și de dozare a produsului finit.

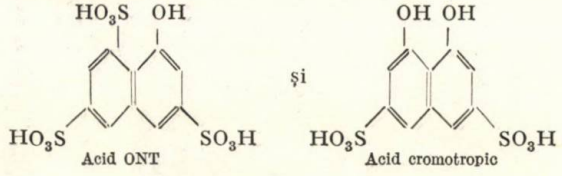
Există o singură specificare [2 și 3] privind dozarea cu *p*-nitrofenildiazoniu în mediu de acid acetic la *p*H = 6—7, a fiecăruia dintre cei doi acizi, luați separat unul de altul, cu precizarea (verificată și de noi ulterior) că în ambele cazuri are loc monocuplare. Evident, nu este posibilă o dozare selectivă a celor doi componenți bazată pe această reacție de cuplare.

Cercetarea noastră și-a propus să pună la punct o dozare selectivă și, în acest scop, să găsească un reactiv care să reacționeze în mod diferit la acid ONT față de acidul cromotropic, în aceleași condiții de reacție.

Pentru această cercetare s-au preparat cei doi componenți în stare pură. S-a folosit acidul cromotropic p.a.Merck. Acidul ONT s-a preparat pur, plecînd de la sarea trisodică rezultată de la sinteză și precipitîndu-l cu $BaCl_2$, ca sare de bariu, foarte greu solubilă, care apoi s-a purificat. Pe această substanță din urmă am verificat metoda de dozare prin cuplare cu *p*-nitrofenildiazoniu în mediu de acid acetic, la *p*H=6—7, după indicațiile din literatură [2].

Încercări bazate pe reacții de cuplare

Formulele celor doi acizi fiind respectiv:



ne-am întrebat în primul rînd dacă nu există diazocomponente care în anumite condiții să cupleze la ac. cromotropic de un număr dublu de ori decît la ONT avînd în vedere prezența grupelor OH în ambele nuclee.

Subliniem totuși că în rețetele de coloranți azoici preparați din ac. cromotropic întîlnite de noi în literatură, nu am remarcat nicăieri un colorant derivat de la ac. cromotropic care să prezinte dicuplare la acest intermediar.

Am încercat totuși cuplări cu următoarele diazocomponente: fenildiazoniu, *p*-metilfenildiazoniu, *m*-nitrofenildiazoniu și *p*-nitrofenildiazoniu. În încercările făcute cu aceste diazocomponente am urmărit ca, în aceleași condiții de *p*H și temperatură, să obținem moduri de cuplare diferite la cei doi intermediari, astfel ca metoda să devină selectivă.

În cazul cînd, pentru unul dintre intermediari, rezultatele erau neconcludente, s-a renunțat a se mai face încercări cu aceiași diazocomponentă la celălalt intermediar. Atunci cînd cifra de cuplare obținută cu o anumită diazocomponentă în anumite condiții, nu este un multiplu întreg al cifrei de monocuplare, vom numi în cele ce urmează acest mod de cuplare ca fiind „nedefinit".

Mersul reacției de cuplare se urmărește prin proba clasică a picăturii pe hîrtie de filtru în care se probează fie excesul de intermediar în soluție (cu o sare de diazoniu), fie excesul de sare de diazoniu în soluție (cu soluție de sare R.). Practic, și într-un caz și în celălalt, are sau nu are loc o cuplare pe hîrtia de filtru, ceea ce ne indică respectiv prezența sau absența uneia dintre componente. Această cuplare, la unele din încercări, nu prezintă persistență în timp sau nu este suficient de clară. Vom numi în cele ce urmează această situație „final neconcludent".

Pentru fiecare dintre diazocomponentele de mai sus am urmărit influența *p*H-ului și temperaturii, menținînd un factor constant în timp ce celălalt varia.

Pentru sistematizarea încercărilor făcute dăm tabelele 1 și 2.

A. Încercări de cuplare selectivă cu fenildiazoniu

I. *Cuplarea fenildiazoniului la acidul cromotropic*

1. *Influența p*H*-ului*

La *p*H = 7,5 — 8 cifra de cuplare depășește nedefinit cifra de monocuplare.

La *p*H = 9—9,5 cifra de cuplare depășește de asemenea în mod nedefinit chiar cifra de dicuplare.

La ambele *p*H-uri finalul este foarte neconcludent.

II. *Concluzii cu privire la modul de cuplare a fenildiazoniului la acidul cromotropic*

Fenildiazoniul cuplează nedefinit la acidul cromotropic, cifra de cuplare fiind pronunțat influențată de *p*H.

III. *Concluzii cu privire la posibilitatea de aplicare ca metodă de dozare selectivă*

Cuplarea fenildiazoniului la acid cromotropic, fiind nedefinită și neconcludentă, nu poate constitui o metodă de dozare selectivă.

B. Încercări de cuplare selectivă cu *p*-metilfenildiazoniu

I. *Cuplarea p-metilfenildiazoniului la acidul cromotropic*

1. Influența *p*H-ului

La *p*H = 7,5—8, nu are loc nici o cuplare.

Trecînd la *p*H-uri mai alcaline, cifra de cuplare crește, fiind însă mult influențată de temperatură. Astfel la *p*H = = 9—9,5 la 15°C se observă o clară monocuplare în timp ce la circa 20°C cifra de cuplare crește, apropiindu-se nedefinit de tricuplare. La *p*H = 12—12,5 cifra de cuplare crește foarte mult devenind cu totul neconcludentă.

2. Influența temperaturii

Variațiile mici de temperatură influențează foarte mult cifra de cuplare a *p*-metilfenildiazoniului la cromotropic.

Am arătat mai sus cum pentru 5° diferență, cifra de cuplare a crescut de la exact monocuplare (pentru 15°C) pînă la aproape tricuplare (pentru 20°C), *p*H-ul fiind în ambele cazuri *p*H = 9—9,5.

Tabela 1

Tabelă rezumativă asupra încercărilor de cuplare făcute cu diferite diazocomponente la acidul 1,8 dioxinaftalin-3, 6-disulfonic (acid cromotropic)

Nr. crt.	Diazocomponenta	*p*H-ul	Temperatura °C	Cifra de cuplare	Observaţii
1	Fenil-diazoniu $C_6H_5-N \equiv N]Cl$	*p*H = 7,5—8	20	depăşeşte nedefinit monocuplarea	final foarte neconcludent
2		*p*H = 9—9,5	20	depăşeşte nedefinit dicuplarea	idem
3	*p*-metil-fenil diazoniu $CH_3-C_6H_4-N \equiv N]Cl$	*p*H = 7,5—8	20	zero	nu se produce cuplare
4		*p*H = 9—9,5	15	monocuplare	încercări făcute la diferite temperaturi (2°, 10°, 15°, 20°) arată o creştere a cifrei de cuplare cu temperatura. Final foarte neconcludent
5			20	se apropie nedefinit de tricuplare	
6		*p*H = 12—12,5	20	creşte foarte mult	
7	*m*-nitro-fenildiazoniu $m-O_2N-C_6H_4-N \equiv N]Cl$	*p*H = 7,5—8	10	depăşeşte nedefinit dicuplarea	încercări făcute la diferite temperaturi arată că influenţa temperaturii este neglijabilă
8		*p*H = 7,5—8	20	depăşeşte nedefinit dicuplarea	
9		*p*H = 9—9,5	10	se apropie nedefinit de tetracuplare	
10		*p*H = 9—9,5	20	se apropie nedefinit de de tetracuplare	
11*	*p*-nitro-fenil-diazoniu $p-O_2N-C_6H_4-N \equiv N]Cl$	**pH = 6—6,5**	**20**	**exact monocuplare**	**final foarte clar**

* Varianta 11 din acestă tabelă prezintă maximum de exactitate şi claritate aşa că am aplicat-o în metoda de dozare.

Tabela 2

Tabelă rezumativă asupra încercărilor de cuplare făcute cu diferite diazocomponente la acidul 1-oxi-naftalin-3, 6, 8-trisulfonic

Nr. crt.	Diazocomponente	*p*H-ul	Temperatura °C	Cifra de cuplare	Observaţii
1	*m*-nitro-fenil-diazoniu	*p*H = 9—9,5	10	se apropie nedefinit de dicuplare	încercări făcute la diferite temperaturi arată o creştere nedefinită cu temperiaura. Finalfoarte neclar colorantul fiind solubil.
2	$m-O_2N-C_6H_4-N \equiv N]Cl$	*p*H = 9—9,5	20	se apropie nedefinit de dicuplare	
3*	*p*-nitro-fenil-diazoniu $p-O_2N-C_6H_4-N \equiv N]Cl$	**pH =6—6,5**	**20**	**exact monocuplare**	**final foarte clar**

* Varianta 3 prezintă maximum de exactitate şi claritate aşa că, am aplicat-o în metoda de dozare.

Observaţie: La acidul 1-oxi-naftalin-3,6,8-trisulfonic nu am repetat decît variantele care au dat rezultate concludente la acidul cromotropic.

Am obţinut în general creşteri nedefinite ale cifrei de cuplare odată cu creşterea temperaturii. Am făcut încercări la 2°, 10°, 15° şi 20°C.

II. *Concluzii cu privire la modul de cuplare a p-metil-fenildiazoniului la acidul cromotropic*

p-metilfenildiazoniul cuplează la *p*H = 9—9,5 la 15°C, exact odată la acidul cromotropic. Cifra de cuplare este mult influenţată de *p*H, astfel încît la *p*H = 7,5—8 nu cuplează deloc, iar la *p*H = 12—12,5 cuplează de cîteva ori în mod nedefinit. De asemenea cifra de cuplare este mult mărită prin creşterea temperaturii.

III. *Concluzii cu privire la posibilitatea de aplicare ca metodă de dozare selectivă*

Monocuplarea exactă a *p*-metilfenildiazoniului la 15° *p*H = =7,5—8 la acidul cromotropic nu este utilă pentru metoda de dozare selectivă, deoarece şi ONT cuplează în aceste condiţii tot odată, deci, nu avem selectivitate.

C. **Incercări de cuplare selectivă cu *m*-nitrofenildiazoniu**

I. *Cuplarea m-nitrofenildiazoniului la acidul cromotropic*

1. Influenţa *p*H-ului

m-nitrofenildiazoniul cuplează mult mai energic la acidul cromotropic decît diazocomponentele precedente. Cifra de cuplare este totuşi şi aici mult influenţată de *p*H.

La *p*H = 7,5—8, cifra de cuplare depăşeşte în mod nedefinit cifra de dicuplare.

La *p*H = 9,5, cifra de cuplare creşte foarte mult, pronunţat influenţată de temperatură, apropiindu-se mult de tetracuplare. Menţionăm aici una din încercările noastre în

care am putut constata deosebit de clar continuarea procesului de cuplare, deşi controlul cu sare de diazoniu al aureolei indică absenţa acidului cromotropic, deci aparent sfîrşitul reacţiei. Controlul în aceeaşi aureolă cu sare R indica totuşi că nu avem exces de *m*-nitrofenildiazoniu, deci în mod aparent contrazicea concluzia anterioară. În realitate, procesul de cuplare continua şi după monocuplare, în aureolă nu mai aveam însă acidul cromotropic, care trecuse deja în azoicul primar respectiv, care nu difuza în aureolă fiind greu solubil, dar nu aveam nici exces de *m*-nitrofenildiazoniu deoarece reacţia continua încă. Aceste fapte explică ambele rezultate aparent contradictorii: reacţie negativă în aureolă prin control cu sare de diazoniu şi în acelaşi timp reacţie tot negativă în aureolă prin control cu sare R. Într-adevăr, continuînd adăugarea de *m*-nitrofenildiazoniu am obţinut în aureolă exces de *m*-nitrofenildiazoniu prin control cu sare R, abia după cea de a patra cuplare cînd reacţia încetează cu adevărat. Subliniem totuşi că nici în aceste condiţii de *p*H cuplarea nu este deloc analitică, ea devenind la urmă mult prea lentă pentru a permite stabilirea exactă a sfîrşitului său, fiind deci în mare măsură funcţie de ochiul analistului.

2. Influenţa temperaturii s-a dovedit a fi neglijabilă. Am făcut încercări la 2°, 5°, 10°, 15° şi 20°C.

II. *Cuplarea m-nitrofenildiazoniului la acidul* ONT

1. Influenţa *p*H-ului

Executînd cuplarea *m*-nitrofenildiazoniului la ONT la *p*H=9—9,5, am obţinut o cifră de cuplare apropiată nedefinit de dicuplare.

2. Influenţa temperaturii

Creşterea temperaturii determină creşterea în mod nedefinit a cifrei de cuplare. În general cifra de cuplare se găseşte în jurul dicuplării, fără a putea preciza un sfîrşit exact al reacţiei din cauza marei solubilităţi a colorantului respectiv care difuzează foarte mult în aureolă.

III. *Concluzii cu privire la modul de cuplare al m-nitrofenildiazoniului la acizii cromotropic şi* ONT

m-nitrofenildiazoniul cuplează în mod diferit la acidul cromotropic după *p*H-ul la care se execută cuplarea, numărul de cuplări crescînd odată cu *p*H-ul. La *p*H = 9—9,5, cifra de cuplare se apropie de tetracuplare.

De asemenea mult condiţionată de *pH* este şi cuplarea *m*-nitrofenildiazoniului la acidul ONT.

La *p*H = 9—9,5 cifra de cuplare se apropie de dicuplare.

IV. *Concluzii cu privire la posibilitatea de aplicare ca metodă de dozare selectivă*

Nu putem aplica cuplarea *m*-nitrofenildiazoniului la dozarea selectivă a acidului cromotropic în prezenţa acidului ONT, deoarece sfîrşitul reacţiei nu este suficient de clar.

D. **Încercări de cuplare selectivă cu *p*-nitrofenildiazoniu**

Prin încercările privitoare la cuplarea *p*-nitrofenildiazoniului la acizii cromotropic şi ONT am verificat indicaţiile din literatură [2 şi 3].

I. *Incercare privind cuplarea p-nitrofenildiazoniului la acidul cromotropic*

Cuplarea executată la cromotropic cu *p*-nitrofenildiazoniu *n*/10 la *p*H = 6—6,5 la temperatura camerei indică definit şi concludent monocuplarea conform literaturii [3].

II. *Incercări privind cuplarea p-nitrofenildiazoniului la* ONT

Cuplarea executată la acid ONT cu *p*-nitrofenildiazoniu *n*/10 la *p*H = 6—6,5, la temperatura camerei, a indicat definit şi concludent monocuplarea, conform literaturii [2].

III. *Concluzii privind posibilitatea de aplicare ca metodă de dozare selectivă*

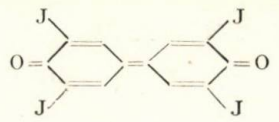
Ţinînd seama de exactitatea virajului la monocuplarea *p*-nitrofenildiazoniului la *p*H=6—6, 5 la acidul cromotropic şi la acidul ONT vom folosi această reacţie, deşi nu este selectivă, în metoda de dozare selectivă pentru a ne furniza una dintre cele două relaţii de care avem nevoie.

Încercări pe baza reacţiei cu iod

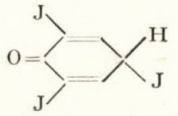
Odată găsită metoda de dozare concludentă, dar neselectivă prin cuplare cu *p*-nitrofenildiazoniu şi odată stabilit faptul că la toate variantele de cuplare încercate anterior, cifra de cuplare a fost mult influenţată de *p*H şi temperatură şi în general neconcludentă, am încercat să găsim o altă reacţie selectivă între acidul cromotropic şi acidul ONT.

În acest mod am ajuns să ne ocupăm de reacţia de substituţie a iodului în nucleele celor doi acizi. *Nu am găsit în literatură absolut niciun fel de indicaţii în această privinţă.* În ipotezele pe care le-am făcut ne-am bazat însă pe reacţii analoage la compuşi din seria fenolului, al α-naftolului şi β-naftolului. Am observat astfel că gradul de halogenare al unor compuşi aromatici conţinînd grupa OH este mult influenţat de *p*H şi de cantitatea de alcali prezentă în reacţie, cifra de halogenare variind astfel foarte mult şi nefiind întotdeauna un multiplu întreg al monosubstituţiei.

Am găsit astfel [6] că prin acţiunea iodului asupra fenolului, în prezenţa KJ, se obţine un amestec de 2-iod-fenol-4-iod-fenol şi 2, 4, 6-triiodfenol. Am găsit în altă parte [7] că în soluţie alcalină se obţine 2, 4-diiodfenol, 2, 4, 6,-triiodfenol şi combinaţia:

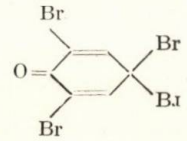


Într-o altă indicaţie [8] se preciza că prin acţiunea iodului asupra fenolului în soluţie de NaOH se obţine mai mult decît 80% 4-iodfenol pe lîngă poliiodfenoli. Am găsit [10] de asemenea precizarea că la iodurarea fenolului în prezenţa iodurii de potasiu în soluţia de NaOH se obţine 4-iodfenol cu un mol de NaOH, 2,4-diiodfenol cu doi moli de NaOH 2,4,6-triiodfenol cu trei moli de NaOH şi însfîrşit compusul



cu mai mult decît 4 moli de NaOH.

De asemenea am găsit [9] că în soluţii apoase foarte diluate se obţine din fenol, cu o soluţie de brom, 2,4,6,—tetrabrom-ciclohexadien (1,4) — on [3].



La β-naftol am găsit în literatură [5] indicaţii după care substituirea bromului poate duce la produşi diferiţi, printre care se menţionează 1-brom-2-oxinaftalină; 1,6-dibrom-2--oxinaftalină; 1,3,6-tribrom-2-oxinaftalină şi 1,3,4,6-tetrabrom-2-oxinaftalină. În soluţie apoasă de borax β-naftolul consumă numai trei atomi de iod [4].

Iodul se substituie şi la α-naftol în soluţie apoasă de borax, consumîndu-se 4,19 atomi iod pentru un mol β-naftol [4].

Toate observaţiile de mai sus ne-au îndreptăţit să presupunem că, dat fiind ocuparea de către grupele sulfonice a două poziţii în acidul cromotropic şi a trei poziţii în acidul ONT, vom reuşi să forţăm ocuparea tuturor poziţiilor rămase libere prin condiţii foarte energice de iodurare, obţinînd astfel o cifră de iodurare maximă şi egală cu un multiplu întreg al cifrei de monoiodurare. Aceste condiţii energice de iodurare le-am realizat în încercările noastre, aşa cum vom arăta mai jos, prin întrebuinţarea la iodurare a unui mare exces de NaOH, cînd într-adevăr am obţinut o cifră de iod maximă, corespunzătoare ocupării tuturor poziţiilor libere din nucleele care conţin grupe OH, deci multiplu întreg al monosubstituţiei.

Este puţin probabilă apariţia unor structuri chinonice de felul celor indicate mai sus de literatură, ţinînd seama de

efectul de impiedicare sterică ce ar interveni în acest caz, datorită prezenţei grupelor sulfonice şi a atomilor de iod.

Cele mai probabile structuri sînt, după noi, cele care corespund ocupării cu iod a poziţiilor libere din nucleele care conţin grupe OH, adică, în cazul acidului cromotropic, poziţiile 2, 4, 5 şi 7 iar în cazul acidului ONT poziţiile 2 şi 4.

Încercarea făcută de a doza prin iodurare directă acidul cromotropic cu iod, în prezenţa amidonului ca indicator, nu a dat rezultate bune, virajul nefiind clar din cauza coloraţiei proprii a soluţiei.

Toate celelalte încercări le-am făcut întrebuinţînd un exces de iod şi retitrînd apoi acest exces cu tiosulfat *n*/10. Vom deosebi astfel două faze ale dozării : faza de iodurare propriu zisă şi faza de retitrare cu tiosulfat a excesului de iod.

De la început am observat că factorul cel mai important în găsirea unor condiţii optime a reacţiei de dozare prin iodurare este *p*H-ul în ambele faze. De aceea am fost obligaţi ca, lucrînd pe substanţă pură, să variem în mod sistematic *p*H-ul în ambele faze, pînă cînd am găsit condiţiile optime.

În cazul cînd cifra de iod obţinută într-o anumită încercare nu este un multiplu întreg al cifrei de monoiodurare, vom numi în cele ce urmează acest mod de iodurare ca fiind „nedefinit".

I. *Încercări privitoare la reacţia între iod şi acidul cromotropic* (tabela 3)

Menţinînd constant *p*H-ul în faza de iodurare propriu zisă am observat o serie de diferenţe mari în rezultatele finale, atunci cînd am retitrat excesul de iod la *p*H-uri diferite.

b) Executînd retitrarea la *p*H = 6, stabilitatea virajului a crescut foarte mult, dar rezultatul nu era satisfăcător în ceea ce priveşte numărul de substituţii, cifra de iod fiind nedefinită (peste 2).

c) Un rezultat similar, dar mai impropriu din punct de vedere practic din cauza coloraţiei proprii a soluţiei, l-am obţinut prin retitrarea la *p*H = 7.

3. Menţinînd *p*H-ul în cursul fazei de iodurare propriu zisă la *p*H = 9—9,5, am variat apoi *p*H-ul la retitrare şi am observat exact aceleaşi rezultate ca în cazul precedent. Maximum de stabilitate a virajului l-am obţinut tot la retitrarea executată la *p*H = 6.

4. Menţinînd *p*H-ul în cursul fazei de iodurare propriu zisă la *p*H = 12—12,5, am variat apoi *p*H-ul la retitrare şi am observat următoarele :

a) Executînd retitrarea la aciditate puternică (acid la Congo), rezultatele s-au situat în apropierea cifrei de tetrasubstituţie, dar cifra de iod cobora totuşi foarte repede, virajul fiind foarte nestabil.

b) Executînd retitrarea la *p*H = 7, retitrarea excesului de iod se face mult mai greu din cauza coloraţiei proprii a soluţiei ;

c) *executînd retitrarea la* *p*H = 6, *rezultatele obţinute au fost optime : cifra de iodurare s-a situat exact la tetrasubstituţie.*

II. *Încercări privitoare la reacţia între iod şi acid* ONT (tabela 4).

Am examinat problema în acelaşi mod ca în cazul acidului cromotropic, observînd aceleaşi diferenţe şi aceeaşi nestabilitate a virajului la anumite *p*H-uri.

Tabela 3

Tabelă rezumativă a încercărilor de iodurare ale acidului 1, 8-dioxinaftalin-3, 6, 8-disulfonic (acid cromotropic)

Nr. crt.	*p*H-ul în faza de iodurare propriuzisă	*p*H-ul în faza de retitrare	Cifra de iodurare	Observaţii
1	*p*H = 7	—	zero	la *p*H = 7 nu se produce nici o substituţie
2	*p*H = 7,5—8	acid la Congo	apropiat de disubstituţie	viraj nestabil
3		*p*H = 6	apropiat de disubstituţie	viraj stabil
4		*p*H = 7	apropiat de disubstituţie	viraj stabil dar neclar
5	*p*H = 9—9,5	acid la Congo	idem	viraj nestabil
6		*p*H = 6	idem	viraj stabil
7		*p*H = 7	idem	viraj stabil dar neclar
8	**pH = 12—12,5**	acid la Congo	apropiat de tetrasubsttuţie	viraj nestabil
9*		**pH = 6**	**exact tetrasubstituţie**	**viraj stabil şi clar**
10		*p*H = 7	apropiat de tetrasubstituţie	viraj stabil dar neclar

* Varianta 9 prezintă maximum de exactitate şi claritate, aşa că am aplicat-o în metoda de dozare.

În afară de aceasta am observat cîte odată la unele *p*H-uri de retitrare a excesului de iod, o pronunţată lipsă de stabilitate a virajului, în sensul că după dispariţia excesului de iod, apărea totuşi rapid şi continuu iod molecular, în cantităţi mari, care albăstrea din nou soluţia şi făcea imposibilă stabilirea sfîrşitului reacţiei. În cele ce urmează vom vorbi deci şi despre „stabilitatea virajului".

1. Menţinînd *p*H-ul în faza de iodurare propriu zisă la *p*H = 7 am constatat că nu există niciun fel de substituire a iodului la acid cromotropic la acest *p*H.

2. Menţinînd pH-ul în cursul fazei de iodurare propriu zisă la *p*H = 7,5 — 8, am variat apoi *p*H-ul la retitrare şi am observat următoarele :

a) Executînd retitrarea în mediu puternic acid (acid la Congo) am obţinut rezultate în jurul cifrei de disubstituţie, rezultate caracterizate însă printr-o pronunţată nestabilitate.

1. Menţinînd *p*H-ul în faza de iodurare propriu zisă la *p*H = 7 am constatat că nu se produce nici un fel de substituţie a iodului la acid ONT la acest *p*H.

2. Menţinînd *p*H-ul în cursul fazei de iodurare propriu zisă la *p*H- = 7,5 — 8, am variat apoi *p*H-ul la retitrare şi am obţinut următoarele :

a) Executînd retitrarea în mediu puternic acid (acid la Congo), am obţinut rezultate ceva mai mari decît monosubstituţie caracterizate printr-o puternică nestabilitate a virajului.

b) Executînd retitrarea la *p*H = 6 am obţinut de asemenea rezultate ceva mai mari decît monosubstituţie (1,17), caracterizate însă prin stabilitatea virajului.

c) Executînd retitrarea la *p*H = 7, virajul a devenit neclar din cauza coloraţiei soluţiei.

3. Menţinînd *p*H-ul în cursul fazei de iodurare propriu zisă la *p*H = 9—9,5, am variat apoi *p*H-ul la retitrare

Tabela 4

Tabelă rezumativă a încercărilor de iodurare ale acidului 1-oxinaftalin-3, 6, 8-trisulfonic

Nr. crt.	*p*H-ul în faza de iodurare propriuzisă	*p*H-ul în faza de retitrare	Cifra de iodurare	Observaţii
1	*p*H = 7	—	zero	la *p*H = 7 nu se produce nici o substituţie
2	*p*H = 7,5—8	acid la Congo	ceva mai mult decît monosubstituţie	virajul nestabil
3		*p*H = 6	ceva mai mult decît monosubstituţie	virajul stabil
4		*p*H = 7	ceva mai mult decît monosubstituţie	virajul stabil dar neclar
5	*p*H = 9—9,5	acid la Congo	idem	virajul nestabil
6		*p*H = 6	idem	virajul stabil
7		*p*H = 7	idem	virajul stabil dar neclar
8	*p*H = 12—12,5	acid la Congo	apropiat de disubstituţie	virajul nestabil
9*		**pH = 6**	**exact disubtituţie**	**virajul stabil şi clar**
10		*p*H = 7	Neconcludente	virajul neclar

* Varianta 9 prezintă maximum de exactitate şi claritate, aşa că am aplicat-o în metoda de dozare.

obţinînd aceleaşi rezultate ca la *p*H = 7,5—8, cu precizarea că cifrele de iodurare erau ceva mai mari (1,55).

4. Menţinînd *p*H-ul în cursul fazei de iodurare propriu zisă la *p*H = 12—12,5, am variat apoi *p*H-ul la retitrare şi am observat următoarele :

a) Executînd retitrarea la aciditate puternică (acid la Congo, am obţinut de asemenea rezultate mai mari decît monosubtituţie, caracterizate printr-o pronunţată nestabilitate a virajului.

b) Executînd retitrarea la *p*H = 7, retitrarea excesului de iod se face mult mai greu din cauza coloraţiei proprii a soluţiei.

c) *Executînd retitrarea la* pH= 6, *rezultatele obţinute au fost optime : cifra de iodurare s-a situat exact la disubstituţie şi stabilitatea virajului s-a dovedit a fi maximă.*

III. *Concluzii generale privind subtituirea iodului la acidul cromotropic şi la acidul* ONT

Substituţia iodului la acidul cromotropic este mult influenţată de *p*H. Cifra de substituţie creşte de la zero pentru *p*H = 7, pînă la exact 4 la *p*H = 12—12,5.

De asemenea substituţia iodului la acidul ONT este mult influenţată de *p*H, cifra de substituţie crescînd de la zero pentru *p*H = 7 pînă la exact 2 pentru *p*H = 12—12,5.

IV. *Concluzii referitoare la posibilitatea de aplicare ca metodă de dozare selectivă*

Dozarea cu iod a acidului cromotropic şi a acidului ONT la *p*H = 12—12,5 dă rezultate exacte şi diferite la ambii acizi : tetrasubstituţie la acidul cromotropic şi disubstituţie la acidul ONT.

Putem deci folosi această reacţie selectivă în metoda de dozare selectivă pentru a ne furniza cea de a doua relaţie de care avem nevoie. Reamintim că prima relaţie ne era furnizată de dozarea neselectivă cu *p*-nitrofenildiazoniu *n*/10 în mediu de acid acetic, cînd are loc pentru ambii acizi luaţi separat monocuplare netă.

Metoda selectivă de dozare se prezintă în forma ei definitivă astfel :

a) *Cuplare.* Probe conţinînd o cantitate de substanţă (acid ONT + acid cromotropic) corespunzătoare la circa. 25 cm³ *p*-nitrofenildiazoniu *n*/10 se diluiază la circa 500 cm³, se reglează *p*H la 6 şi se dozează cu *p*-nitrofenildiazoniu *n*/10 în modul obişnuit, controlînd în aureola picăturii depuse pe hîrtie de filtru peste $BaCl_2$ mojarată, prezenţa componentei de cuplare (cu sare de diazoniu) şi, final, excesul de sare de diazoniu (cu sare R.).

b) *Iodurare.* Probe de aproximativ 5 ori mai mici decît proba folosită la cuplare se diluiază la circa 500 cm³ cu apă distilată şi se adaugă la 10 g NaOH p. a. peste cantitatea de NaOH p. a. necesară unei slabe alcalinizări a soluţiei. Se adaugă 50 cm³ iod *n*/10 şi se menţine $^1/_4$ oră sub agitare pentru perfectarea iodurării. Se neutralizează apoi soluţia cu HCl concentrat pînă la *p*H = 6, cu atenţie pentru a nu depăşi acest *p*H. Se dozează apoi excesul de iod cu tiosulfat *n*/10, în prezenţa amidonului ca indicator.

Expunem mai jos modul cum am stabilit formulele de calcul bazate pe cele două dozări :

Notăm :

G este greutatea probei folosită pentru cuplare (g).

g — greutatea probei folosită pentru iodurarea (g)

c — cantitatea de acid cromotropic liber (*m* = 320) existentă în proba *G* folosită la cuplare (g).

o — cantitatea de acid ONT sare trisodică (*m* = 450) existentă de asemenea în proba *G* folosită la cuplare (g).

j — numărul de cm³ iod *n*/10 introduşi iniţial (cm³).

F_j — factorul soluţiei de iod *n*/10 stabilit în raport cu tiosulfatul *n*/10 la *p*H = 6 ;

T — numărul de cm³ tiosulfat *n*/10 întrebuinţat pentru retitrarea excesului de iod la = *p*H 6 (cm³) ;

P — numărul de cm³ de *p*-nitrofenildiazoniu *n*/10 (cm³) ;

m_c — numărul de moli de acid cromotropic liber (*m* = 320) existenţi în proba *G* folosită la cuplare ;

m_o — numărul de moli de acid ONT sare trisodică (*m* = 450), existenţi de asemenea în proba *G* folosită la cuplare.

Ţinînd seama că :

— un mol de acid cromotropic liber (*m* = 320) reacţionează cu 8 atomi gram de iod, deci consumă 80 000 cm³ iod *n*/10 ;

— un mol de acid ONT sare trisodică (*m* = 450) reacţionează cu 4 atomi gram de iod, deci consumă 40 000 cm³ iod *n*/10 şi că :

— un mol de acid cromotropic liber (*m* = 320) reacţionează cu un mol gram *p*-nitrofenildiazoniu ,deci consumă 10 000 cm³ *p*-nitrofenildiazoniu *n*/10 ;

— un mol de acid ONT sare trisodică ($m = 450$) reacţionează cu un mol gram de *p*-nitrofenildiazoniu, deci consumă tot 10 000 cm³ *p*-nitrofenildiazoniu *n*/10, putem scrie următoarele relaţii algebrice :

$P = 10\,000\ m_0 + 10\,000\ m_c$... (pentru proba G_c e la cuplare)

$\frac{G}{g}(JF_j - T) = 40\,000 m_0 + 80\,000\ m_c$ ... (pentru o probă de iodurare egală cu proba G de la cuplare).

din care rezultă :

$$m_c = \frac{\frac{G}{g}(JF_j - T) - 4P}{40\,0000}$$

$$m_0 = \frac{8P - \frac{G}{g}(JF_j - T)}{40\,000}$$

sau, deoarece

$$m_c = \frac{c}{320}$$

şi :

$$m_0 = \frac{o}{450}$$

rezultă :

$$c = 0{,}008\left[\frac{G}{g}(JF_j - T) - 4\ P\right]$$

$$o = 0{,}01125\left[8P - \frac{G}{g}(JF_j - T)\right].$$

Pentru constatarea preciziei metodei am făcut patru probe pornind de la amestecuri cunoscute de acid cromotropic şi acid ONT, mărind progresiv conţinutul în acid cromotropic pentru a ne situa aproximativ în cazul probelor succesive din masa de reacţie.

Proba *1.* (94,75 % acid ONT sare trisodică ; 5,25 % acid cromotropic) .

Cîntărit { 18,00 g acid ONT sare trisodică
1,00 g acid cromotropic

Găsit prin analize { 17,90 g acid ONT sare trisodică
1,02 g acid cromotropic

Erori calculate { — 0,55 % asupra acidului ONT sare trisodică
+ 2 % asupra cantităţii de acid cromotropic

Proba *2.* (66% acid ONT sare trisodică ; 35 %acid cromotropic).

Cîntărit { 20,00 g acid ONT sare trisodică
10,00 g acid cromotropic

Găsit prin analize { 20,30 g acid ONT sare trisodică
9,80 g acid cromotropic

Erori calculate { + 1,5 % asupra acidului ONT sare trisodică
— 2 % asupra acidului cromotropic

Proba *3.* (32 % acid ONT sare trisodică ; 68 % acid cromotropic).

Cîntărit { 11,25 g acid ONT sare trisodică
24,00 g acid cromotropic

Găsit prin analize { 11,36 g acid ONT sare trisodică
23,80 g acid cromotropic

Erori calculate { + 0,98 % asupra acidului ONT sare trisodică
— 0,83 % asupra acidului cromotropic

Proba *4.* (100 % acid cromotropic)

Cîntărit — 30 g acid cromotropic

Găsit prin analiză — 29,78 g acid cromotropic

Erori calculate — -0,73 % asupra acidului cromotropic.

Din cele de mai sus se observă că eroarea maximă nu depăşeşte în niciun caz ± 2 %.

Metoda de dozare selectivă prezentată de noi mai sus îşi găseşte aplicarea pentru controlul fabricaţiei acidului cromotropic prin topire alcalină. Într-adevăr aplicînd această metodă de dozare în controlul fabricaţiei se poate preciza sfîrşitul reacţiei şi se poate stabili exact timpul necesar în condiţiile instalaţiei existente.

De asemenea, metoda permite determinarea în produsul finit a conţinutului de acid ONT netransformat, conţinut despre care se ştie că are o mare influenţă asupra caracteristicilor tinctoriale ale coloranţilor fabricaţi din acidul cromotropic. Aplicată pentru calculul randamentului topiturii alcaline, metoda nu dă erori mai mari ca ±2 %, ceea ce este neglijabil pentru scopuri industriale.

Menţionăm că în problema iodurării acidului ONT sau acidului cromotropic nu există niciun fel de indicaţie în literatură.

Bibliografie

[1] * * *: Reţeta de fabricare a acidului cromotropic din acid *T*, procurată prin ajutor tehnic.

[2] * * * : Reţeta de dozare a acidului ONT separat procurată prin ajutorul tehnic.

[3] * * *: Reţeta de dozare a acidului cromotropic separat procurată prin ajutorul tehnic.

[4] *Orlov E*: C. 1907 —. I, 1194.

[5] *Armstrong H. E.*: B. *24*, 705, 719.

[6] *Körner G.*: A. *137*, 213, 214.

[7] *Kammerer A., Benzger H.*: B. *11*, 557.

[8] *Hollemmann A. S., Rinkes I. Y.*: C. 1920 II. 403.

[9] *Thiele J., Eichwede H.*: B. *33* 673

[10] *Vortmann G.*: B, *56*, 236.

METODA DE PREPARARE A ESTERILOR FĂRĂ CATALIZATOR LA TEMPERATURĂ RIDICATĂ

Ing. GH. TRANDAFIRESCU, dr. ing. A. MISS şi ing. GEORGETA SPIRESCU

EXPUNEREA de faţă prezintă o serie de lucrări, în care, pe considerente economice, am încercat să eliminăm complet catalizatorul în diverse reacţii de esterificare ; în acest scop am înlocuit acţiunea catalizatorului asupra vitezei de reacţie cu ridicarea temperaturii.

Generalităţi despre esterificare

Esterificarea obişnuită a acizilor organici carboxilici cu alcoolii este o reacţie bimoleculară, de ordinul II :

$$\underset{(A)}{R_1COOH} + \underset{(B)}{HO - R_2} \rightleftarrows \underset{(C)}{R_1COOR_2} + \underset{(D)}{H_2O}$$

Această reacţie decurge în concordanţă cu legea acţiunii maselor şi ajunge la un moment dat la echilibru, cînd vitezele celor două reacţii, directă şi inversă, se egalează.

În reacţia de esterificare este interesant de considerat atît viteza de reacţie, cît şi constanta de echilibru.

Viteza reacţiei de esterificare, conform legii maselor este proporţională cu produsul concentraţiilor substanţelor care reacţionează, adică :

$v_1 = k_1 [A]^{\nu_1} [B]^{\nu_2}$, în care

v_1 este viteza reacţiei de esterificare ;
k_1 — constanta de viteză ;
A şi B — concentraţiile substanţelor A, B ;
ν_1 şi ν_2 — coeficienţii respectivi.

Prin analogie, viteza reacţiei de hidroliză a esterului (inversă) va fi egală cu :

$$v_2 = k_2 [C]^{\nu_3} [D]^{\nu_4}$$

Din ecuaţia de mai sus reiese că viteza de esterificare este funcţie de constanta de viteză k, care conform ecuaţiei lui Arrhenius este egală cu :

$k = A_k \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$, în care :

k este constanta de viteză ;
A_k — constantă pentru o reacţie dată ;
e — baza logaritmilor naturali ;
E — energia de activare ;
R — constanta gazelor, 1,985 cal/mol grad ;
T — temperatura absolută la care s-a determinat constanta.

Conform acestei ecuaţii, constanta de viteză va creşte cu scăderea energiei de activare şi cu creşterea temperaturii.

În mod uzual se acţionează practic asupra acestor factori determinanţi de viteză, pentru a mări viteza reacţiei de esterificare prin :

a) Luarea în exces a unuia din componenţi (acidul sau alcoolul).

b) Folosirea unor catalizatori acizi, de preferinţă HCl sau H_2SO_4, care au rolul de a micşora energia de activare.

În sfîrşit, viteza de esterificare mai depinde într-o mare măsură de natura acidului şi alcoolului de esterificat.

Constanta de echilibru este egală cu raportul constantelor de viteză, la echilibru :

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^{\nu_3} [D]^{\nu_4}}{[A]^{\nu_1} [B]^{\nu_2}}$$

Pentru o reacţie dată, valoarea lui K este o mărime constantă la o anumită temperatură.

Conform ecuaţiei lui van't Hoff, relaţia dintre constanta de echilibru şi temperatură este dată de următoarea expresie :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{R T^2}, \text{ în care :}$$

ΔH este căldura de reacţie.

Potrivit acestei ecuaţii rezultă creşterea constantei de echilibru cu temperatura în procesele însoţite de absorbţie de căldură (endoterme).

Calculînd căldurile de reacţie la o serie de esterificări, am constatat că, în majoritatea cazurilor, aceste reacţii sînt endoterme. Astfel :

Substanţa	Acetat izopropil	Oxalat metil	Ftalat metil	Benzoat metil
Căldura de reacţie ΔH, kcal/mol	+4	+127	+10	+173

De aici rezultă că ridicarea temperaturii favorizează şi creşterea constantei de echilibru.

Din legea maselor, reiese că pentru a se influenţa practic asupra deplasării echilibrului, respectiv măririi randamentului în ester, trebue eliminat din reacţie unul din produşii finali.

Se poate proceda în două moduri :

a) Se distilă esterul din reacţie pe măsura formării lui, în cazul cînd este mai volatil decît acidul şi alcoolul.

b) Se distilă apa din reacţie, în cazul în care ceilalţi componenţi sînt mai greu volatili. De obicei îndepărtarea apei se face prin distilare azeotropă cu un solvent indiferent şi nemiscibil cu apa : benzen, xilen, tetraclorură de carbon.

Metoda distilării azeotrope este aplicabilă numai la alcoolii primari şi secundari, la cei terţiari însă, deshidratarea duce la olefine.

Metodele de esterificare uzuale

Lucrează cu catalizator acid, cu sau fără eliminarea apei de reacţie, esterificarea efectuîndu-se la temperatura de fierbere a amestecului de reacţie la presiunea atmosferică.

Folosirea catalizatorului acid implică următoarele faze care urmează după esterificare : neutralizarea esterului pentru eliminarea catalizatorului, separarea fazelor, extracţia esterului şi eventual uscarea lui în vederea distilării.

Obiectivul cercetărilor noastre

Cercetările noastre au pornit de la un caz special, al esterului butilic al acidului izonicotinic, produs intermediar la prepararea hidrazidei acidului izonicotinic, ester care se fabrica la uzinele Icechim prin metoda obişnuită cu catalizator H_2SO_4 şi distilarea azeotropă a apei cu butanolul introdus în exces.

În acest caz esterificarea cu catalizator acid prezenta următoarele inconveniente care îngreuiau fabricaţia :

1. Operaţiile de neutralizare, separare şi extracţie reprezentau un consum suplimentar de materii prime, manoperă şi timp.
2. Randamentul final în ester era scăzut datorită pierderilor care interveneau în aceste operaţii.
3. La presiune ordinară, acidul izonicotinic este instabil la temperaturi peste 110°C descompunîndu-se în timpul esterificării (cînd temperatura ajunge şi la 135°C).

4. Catalizatorul — H_2SO_4 — carbonizează parţial esterul.
5. După neutralizare, esterul îngloba cantităţi de apă care duceau la pierderi în operaţia de hidrazidare.
6. Esterificarea dura circa 14 ore.
7. Îndepărtarea ionului SO_4^{2-}, care ajungea pînă la ultima fază constituia o problemă serioasă pentru purificarea produsului finit.

Faţă de aceste inconveniente ne-am propus aplicarea unei metode care să elimine în primul rînd catalizatorul acid din reacţia de esterificare şi în consecinţă toate dezavantajele pe care le comporta folosirea lui.

În acest scop, considerînd ecuaţia constantei de viteză a lui Arrhenius, am pornit de la premiza că s-ar putea înlocui efectul catalizatorului care acţionează asupra energiei de activare, micşorînd-o, prin ridicarea temperaturii; am presupus că în acest mod vom putea ajunge la o viteză de reacţie cel puţin egală cu aceea dată de catalizatorul acid.

Conform principiului cunoscut al lui van't Hoff, în majoritatea cazurilor viteza unei reacţii creşte în medie de două trei ori pentru o creştere a temperaturii de 10°C. Pentru o diferenţă de temperatură de 120°C corespunde astfel o creştere a vitezei de reacţie de circa 500 000 ori.

Pe aceste considerente, am încercat să eliminăm complet catalizatorul din reacţia de esterificare prin:

a) Mărirea temperaturii de reacţie.

b) Completarea eventuală a reacţiei de esterificare prin eliminarea apei.

Cercetări de laborator

A p a r a t u r a. În laborator esterificările s-au efectuat într-o autoclavă din V2A, capacitate 5 litri, cu agitator ancoră (turaţie 5 rot/min) încălzită cu flacără directă (arzător gaz). Autoclava este prevăzută cu un ştuţ pentru manometru cu ventil de siguranţă, ştuţ pentru racordul unei instalaţii de distilare, sifon pentru evacuare şi teacă pentru termometru.

1. *Esterul butilic al acidului izonicotinic.* Am încercat să preparăm esterul butilic al acidului izonicotinic, fără catalizator, prin încălzire la temperatură ridicată, în autoclavă închisă.

Am lucrat cu acid izonicotinic de puritate variabilă între 80 şi 90 %, preparat la uzinele Icechim, secţia H.I.N.

Încercările preliminare au constat în varierea parametrilor următori: temperatură, timp, raport molar, acid : alcool.

a) Temperatura

Alegînd ca ipoteză de lucru un raport molar acid izonicotinic : butanol de 1 : 6 şi un timp de reacţie de 8 ore, am variat temperatura în limitele 160...210°C (presiunea 4—12 at).

Am constatat că o creştere a temperaturii de la 160° la 210°C aduce o creştere a randamentului de la circa 63 % la circa 97 % (fig. 1).

Aceste încercări au confirmat presupunerile noastre şi au dovedit că într-adevăr creşterea temperaturii poate înlocui efectul catalizatorului asupra creşterii constantei de viteză în reacţia de esterificare.

2. *Timpul de reacţie.* Lucrînd cu un raport molar de 1 : 6 şi la temperatura de 205...210°C (11—12 at) am variat timpul de reacţie între 3 şi 9 ore (temperatura autoclavei ridicîndu-se în circa 45 min la 210°C).

S-a constatat că randamentele cresc pentru creşterea timpului de la 3 la 9 ore de la 72 la 98 %, (fig. 2).

3. *Raportul molar acid izonicotinic : butanol.* La o temperatură de 205...210°C şi un timp de reacţie de 6 ore s-a variat raportul molar acid izonicotinic : butanol în limitele 1 : 6 la 1 : 4.

S-a constat că randamentul esterificării creşte de la 90 la 96 % pentru o creştere de 4—6 moli butanol pentru 1 mol acid izonicotinic.

În urma încercărilor făcute am stabilit condiţiile optime de lucru şi anume: temperatura 205...210°C (presiune 11—12 at), timp efectiv de încălzire 6 ore şi raport molar acid izonicotinic : butanol de 1 : 6.

(Deoarece instalaţia de laborator nu permitea distilarea apei de reacţie sub presiune, nu s-a putut efectua îndepărtarea apei în timpul esterificării. Randamentele fiind suficient de mari şi fără eliminarea apei s-a lăsat experimentarea acestui factor pentru instalaţia semi-industrială.).

Randamentul operaţiei de esterificare este de circa 96 %, conform dozării esterului prin metoda uzuală de determinare a cifrei de ester.

Cea mai mare parte a excesului de butanol (80 %) se recuperează prin distilare în vid de 20 mm Hg, şi se recicleză. Esterificările făcute cu butanol recuperat au dat rezultate foarte bune. Restul de 20 % butanol rămîne în ester, care, după filtrarea KCl existente în acidul izonicotinic şi a acidului izonicotinic nereacţionat, trece la operaţia de hidrazidare.

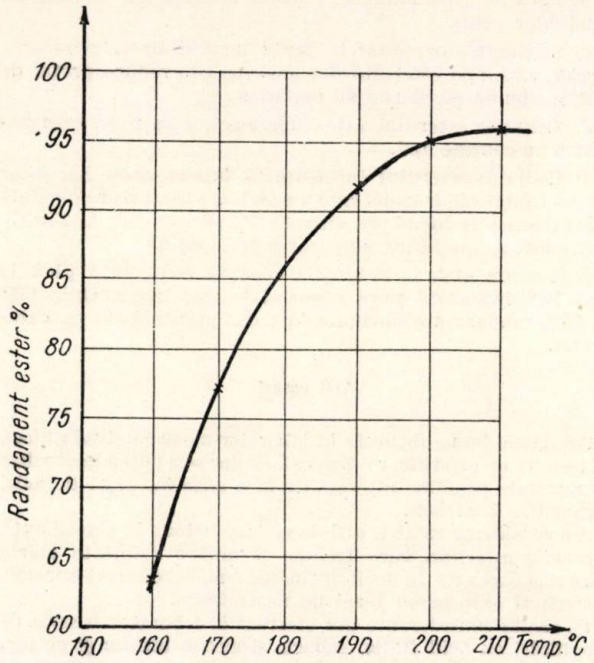


Fig. 1. Variaţia randamentului în funcţie de temperatură la esterificarea acidului izonicotinic

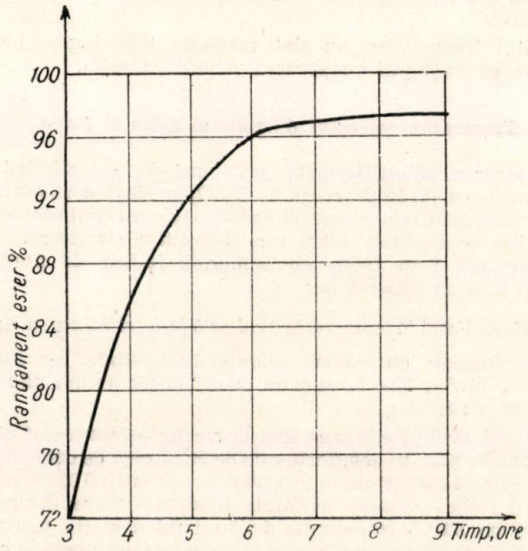


Fig. 2. Variaţia randamentului în funcţie de timp la esterificarea acidului izonicotinic

Concluzii

Experimentările făcute în laborator (60 şarje lucrate pînă la hidrazidă pură) au permis tragerea următoarelor concluzii:

Eliminarea catalizatorului acid din operaţia de esterificare a acidului izonicotinic cu butanolul este posibilă, viteza de

esterificare fiind considerabil mărită prin ridicarea temperaturii, şi aduce următoarele avantaje :

a) Scurtează timpul efectiv de esterificare de la 14 ore la circa 6 ore.

b) Randamentul operaţiei de esterificare se măreşte la 96 % de la circa 75 % (randament obţinut în secţie cu metoda cu catalizator acid).

c) Se elimină următoarele faze : neutralizarea, separarea fazelor, extracţia esterului din ape. Aceasta reduce preţul de cost şi elimină pierderile de materiale.

d) Calitatea esterului este superioară, este roşu transparent şi nu conţine apă.

e) Calitatea esterului influenţează într-un mod hotărîtor asupra calităţii hidrazidei care nu conţine sulfaţi şi are puritate mare (hidrazida brută are circa 98,5 % puritate şi p.t. 170°C), astfel încît se simplifică purificarea produsului.

f) Randamentele în hidrazidă cresc în consecinţă pînă la circa 73 % hidrazidă pură raportat la acid izonicotinic faţă de 55 % randamente obţinute în secţie prin metoda cu catalizator.

Alţi esteri

Rezultatele bune obţinute în laborator ne-au condus la ideea că metoda de esterificare fără catalizator s-ar putea generaliza cu rezultate practice interesante la o serie întreagă de acizi carboxilici şi alcooli.

Am considerat că ar fi util de aplicat metoda la plastifianţii din clasa esterilor, care trebuie să aibă o aciditate foarte mică şi la care este de dorit obţinerea unui randament aproape teoretic şi eliminarea fazei de neutralizare.

Pe aceste considerente am efectuat în laborator o serie de esterificări cu acid ftalic, sebacic şi alcooli butilic şi octilic.

Deoarece nu am avut suficient alcool octilic s-au făcut patru încercări de esterificare a alcoolului octilic cu acid sebacic, încercări care au rezultate satisfăcătoare însă nu definitive.

Restul încercărilor au dat rezultate tehnologice bune ; alegem ca exemplu prepararea dibutilftalatului.

Prepararea esterului dibutilic al acidului ftalic

Prepararea dibutilftalatui prin metoda esterificării la presiune normală în prezenţă de H_2SO_4 prezintă dezavantajul unui randament relativ mic, circa 90 % şi al obţinerii unui ester cu indice de aciditate mare care necesită neutralizare.

Încercările s-au făcut cu anhidridă ftalică de puritate 85—95 % şi au constat în :

a) Esterificări la temperatură ridicată fără eliminarea apei

Prin analogie cu esterul acidului izonicotinic, s-a lucrat la 200...210°C, 10—12 at şi un raport molar anhidridă : butanol de 1 : 4.

Lucrînd fără eliminarea apei de reacţie s-a constatat că în condiţiile de mai sus echilibrul este de 90 %, ceea ce corespunde unui indice de aciditate al esterului pur de circa 6 % exprimat în acid ftalic. Această aciditate fiind mai mare decît cea admisă de STAS (maximum 1 %) esterul necesita neutralizare, deci problema nu se putea soluţiona pe această cale. O deplasare mai mare a echilibrului în sensul formării esterului şi deci scăderii acidităţii nu era posibilă decît prin eliminarea apei de reacţie din sistem.

b) Esterificări la temperatură ridicată cu eliminarea apei

În consecinţă, am trecut la încercări în care am efectuat eliminarea apei de reacţie.

Deoarece aparatura de laborator nu permitea eliminarea continuă am făcut această operaţie în mod discontinuu ; după purjarea presiunii prin răcire, am eliminat apa cu un aparat de antrenare pentru determinarea umidităţii din sticlă, la presiune normală, apa distilînd cu butanolul.

Esterificările s-au făcut în aceleaşi condiţii ca mai sus.

Mersul reacţiei s-a urmărit prin scăderea acidităţii la probe luate la diferite intervale de timp.

Eliminînd discontinuu de două ori apa de reacţie, se ajunge la aciditatea dorită după un timp de menţinere de 11 ore la 200°C (în trei faze consecutive).

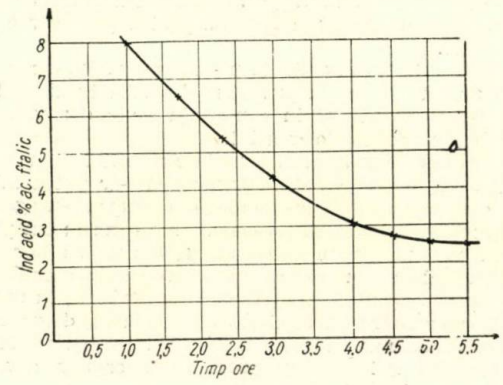


Fig. 3. Scăderea acidităţii în timp la faza I-a

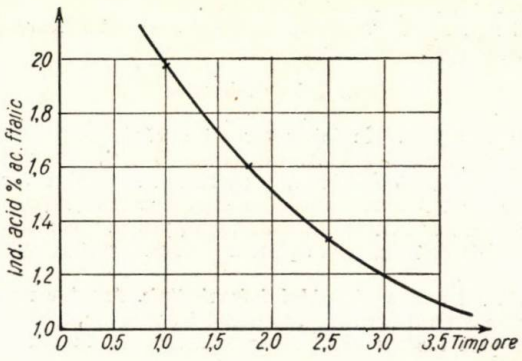


Fig. 4. Scăderea acidităţii în timp la faza II-a

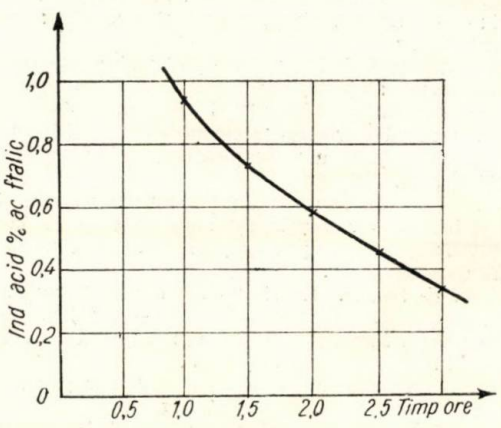


Fig. 5. Scăderea acidităţii în timp la faza III-a

În diagramele 3 – 5 este trecută scăderea acidităţii în funcţie de timp pentru faza I-a, (prima eliminare de apă), faza II-a, (a doua eliminare de apă) şi faza III-a, pentru una din şarjele de ester.

S-a constatat astfel că prin eliminarea apei de reacţie din sistem, echilibrul se deplasează pînă la circa 99 %, iar aciditatea scade pînă la 0,3 % acid ftalic în esterul diluat, respectiv 0,6 % în esterul de 98—99 %.

Concluzia logică a acestor rezultate este că prin eliminarea continuă a apei din reacţie se va micşora şi timpul, rezultatele obţinute fiind valabile numai pentru încercări de laborator discontinue.

In concluzie, metoda de preparare fără catalizator a dibutilftalatului este satisfăcătoare, asigurînd un randament aproape teoretic şi un indice de aciditate scăzut, eliminînd astfel necesitatea neutralizării esterului.

Cercetări pe instalaţia semi-industrială

În cadrul secţiei H.I.N., a fost construită o autoclavă de presiune, de 200 l capacitate, prevăzută cu agitator ancoră (60 rot/min), sistem de refluxare a alcoolului, separator pentru apă şi condensator. Autoclava este încălzită cu gazele de ardere provenite de la un arzător cu gaz metan.

În această autoclavă s-au efectuat o serie de *esterificări a acidului izonicotinic cu butanolul.*

S-a lucrat la temperatura de 200..210°C (presiune 10—12 at) cu reflux continuu de butanol. Raportul acid izonicotinic : butanol a fost de 1 : 6 moli. Temperatura de preîncălzire a fostde circa 3 ore. După 5 ore de menţinere la temperatură randamentul în ester este aproape teoretic, 98—99 %.

Concluzii

Rezultatele obţinute în instalaţiile de laborator şi semi-industrială au dovedit că metoda de esterificare fără catalizator prezintă o serie de avantaje importante pentru fabricaţie:

a) Elimină următoarele faze care apar în procedeul cu catalizator acid :

Neutralizarea.
Separarea fazelor.
Extracţia esterului din faza apoasă.
Uscarea esterului.

b) Economiseşte :

— Materiale (catalizator, agent de neutralizare, agent de uscare).
— Cheltueli de manoperă.
— Timp.

c) Elimină pierderile cauzate de aceste operaţii suplimentare şi micşorează preţul de cost.

d) Metoda asigură, prin ridicarea temperaturii combinată cu eliminarea apei de reacţie un randament aproape teoretic, deci şi aciditate organică foarte mică.

Rezultatele bune obţinute ne îndreptăţesc să credem că metoda este aplicabilă industrial la o serie mai mare de acizi carboxilici şi alcooli, la care înlăturarea catalizatorului acid din reacţia de esterificare ar putea aduce avantaje economice importante.

O NOUĂ METODĂ PENTRU NEUTRALIZAREA SULFONATELOR ACIDE PUŢIN REZISTENTE LA HIDROLIZĂ

Ing. ST. ANASTASIU şi ing. EUGENIA JELESCU

Esterii sulfurici ai acizilor graşi esterificaţi cu alcooli polivalenţi (dintre care cei mai utilizaţi ca detergenţi sînt sărurile de sodiu ale monogliceridelor sulfatate ale acizilor graşi în C_{12}—C_{14}), sînt produşi labili, sensibili la hidroliza acidă şi în special la cea alcalină, din cauza punţii de oxigen a esterului carboxilic. Din acest motiv neutralizarea lor în vederea obţinerii sărurilor alcaline este o problemă grea din punct de vedere tehnologic, calitatea produsului finit depinzînd în cea mai mare măsură de aceasta.

Literatura de specialitate indică în acest scop, dealtfel destul de vag, fie neutralizarea cu soluţii apoase de hidroxizi alcalini, sub agitare energică, timp de contact scurt şi răcire foarte puternică [1], fie neutralizarea cu carbonaţi sau bicarbonaţi alcalini, în suspensie apoasă în prezenţa alcoolului şi a electroliţilor [2].

Cercetări preliminare

În cercetările preliminare s-au făcut încercări de a neutraliza sulfonatul acid constînd din 40 % sulfonat acid al monogliceridei acizilor graşi de cocos şi 60 % acid sulfuric monohidrat, prin ambele aceste metode, ajungîndu-se la următoarele concluzii :

— Neutralizarea cu hidroxid de sodiu nu poate fi realizată cu mijloacele existente (malaxor prevăzut cu răcire cu solă la —10°C şi agitator de circa 200 rot/min), conducînd la produse degradate.

— Monogliceridele sulfatate sînt rezistente în mediu de carbonaţi, respectiv bicarbonaţi alcalini timp de cîteva ore.

Greutatea în cazul neutralizării cu carbonaţi este spumarea abundentă, care poate fi împiedicată însă prin adaos de alcool şi electroliţi ; prin aceasta se împiedică de asemenea hidroliza carbonatului de sodiu. Se obţine un produs activ în soluţia alcoolică, din care alcoolul poate fi recuperat numai prin distilare în fall-film, de preferinţă în vacuum, distilarea simplă neputîndu-se realiza din cauza spumării abundente a produsului.

Deoarece din punct de vedere industrial, soluţia cu adaos de alcool (80 % faţă de carbonatul introdus) necesită instalaţii suplimentare costisitoare pentru recuperarea alcoolului, s-au pornit o serie de cercetări prin care să se realizeze pe altă cale neutralizarea monogliceridelor.

În acest scop, s-au calculat efectele termice izobare în reacţia de neutralizare a unui sulfonat acid conţinînd 40 % monogliceridă sulfatată acidă a acizilor graşi de cocos şi 60 % acid sulfuric, cu agenţi de neutralizare diferiţi, rezultatele fiind date în tabela 1.

Tabela 1

Agent de neutralizare		Efect termic pentru 100 kg sulfonat acid, kcal		Observaţii
Denumirea	Cantit. kg	20°C	40°C	
NaOH	53,3	44000	31000	Diferenţele mari între efectele termice la 20 şi 40°C se datoresc în cea mai mare măsură cristalizării sulfatului de sodiu sub forma : $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ la temp. 32,4°C.
Na_2CO_3	70,7	26000	12900	
$Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$	190,0	17200	4100	
$NaHCO_3$	112,0	14200	1000	

Din datele acestei tabele şi din concluziile trase din încercările preliminare rezultă că :

a) Efectele termice la 40°C sînt mult mai mici decît la 20°C, din cauza cristalizării $Na_2SO_4 . 10\ H_2O$.

b) Cum în neutralizarea cu NaOH cantitatea de căldură rezultată este foarte mare, iar timpul de contact trebuie să fie foarte scurt, reacţia nu se poate realiza decît în reactoare de construcţie specială, de exemplu centrifugale, prevăzute cu sistem puternic de răcire.

c) Reacţia cu $Na_2CO_3 . 10H_2O$ este nerentabilă din cauza cantităţii foarte mari de substanţă necesară.

d) Neutralizarea cu Na_2CO_3 la 40°C, (temperatură la care în mediul de carbonat produsul nu se degradează timp de cîteva ore), prezintă un efect termic destul de redus. Deşi din punct de vedere termic neutralizarea cu $NaHCO_3$ pare să fie mai economică decît cea cu Na_2CO_3, în schimb ea necesită

o cantitate de 1,6 ori mai mare de agent de neutralizare. Atît în cazul $NaHCO_3$, cît şi a Na_2CO_3, dacă se găseşte posibilitatea eliminării spumării pe altă cale decît adaosul de alcool, greu de recuperat, reacţiile pot fi interesante din punct de vedere industrial; alegerea agentului de neutralizare, respectiv carbonat sau bicarbonat de sodiu, depinde în special de considerentele tehnico-economice.

Naturalizarea cu Na_2CO_3 în pastă groasă

Faţă de concluziile cercetărilor preliminare, lucrările următoare s-au axat în primul rînd pe neutralizarea cu Na_2CO_3, urmînd apoi ca în funcţie de rezultatele experimentale să se decidă dacă este sau nu cazul să se cerceteze şi reacţia cu $NaHCO_3$.

Pentru ca echilibrul reacţiei de neutralizare :

$$2R-C(=O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-SO_3H + Na_2CO_3 \rightleftharpoons$$

$$2R-C(=O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-SO_3Na + CO_2 + H_2O$$

să se deplaseze cît mai complet către dreapta, trebuie ca, concentraţia de CO_2 în sistem să fie minimă. Solubilitatea CO_2 în apă scade în primul rînd cu creşterea temperaturii (temperatura însă este plafonată de rezistenţa produsului); în al doilea rînd, conform relaţiei lui Secenov [3] care exprimă solubilitatea gazelor în soluţii de electroliţi :

$$S = S_0 e^{-kc}$$

unde : S_0 este solubilitatea gazului în apă;
S — solubilitatea lui în electrolit la aceeaşi temperatură;
c — concentraţia soluţiei în electrolit;
k — constantă empirică, depinzînd de natura gazului, de electrolit şi de temperatură.

Se vede că pentru aceeaşi temperatură, solubilitatea CO_2 în apă scade cu creşterea concentraţiei de Na_2CO_3.

Faptul acesta, precum şi necesitatea ca hidroliza Na_2CO_3 să fie minimă spre a se proteja sulfonatul, au condus la ideia de a se lucra în soluţii cît mai concentrate de carbonat de sodiu, respectiv suspensii apoase de carbonat.

În fenomenul de formare a spumelor, forma vasului are o influenţă hotărîtoare; vasele late şi puţin înalte sînt cele mai adecvate, deoarece contactul între gaz şi lichid este mai mic.

A. Cercetări de laborator

Primele neutralizări s-au executat într-un mojar mecanic de laborator, turnîndu-se sulfonatul peste suspensia apoasă de carbonat de sodiu. Temperatura s-a menţinut între 35... 40°C prin reglarea jetului de sulfonat, cea mai mare parte din căldura de reacţie fiind preluată de către vaporii de apă care s-au degajat puternic odată cu CO_2 şi prin aceasta n-a fost nevoie de nici un fel de răcire suplimentară. Din lucrările efectuate s-a observat că spumarea este funcţie directă de cantitatea de apă cu care se amestecă iniţial carbonatul de sodiu; reducînd apa la minim s-a reuşit să se efectueze neutralizări, în care spuma nu era supărătoare, în schimb amestecarea pe mojar devenea foarte greoaie şi neomogenă. Constatările făcute au condus la ideia de a folosi în încercările ulterioare un kolergang.

S-a lucrat pe un kolergang de laborator, pe şarje de cîte 2 kg Na_2CO_3.

1. S-a variat raportul apă/carbonat în vederea găsirii proporţiei optime de apă pentru care masa nu spumează şi prezintă suficientă mobilitate, temperatura menţinîndu-se între 35... 40°C. Încercările s-au făcut pentru un raport apă/carbonat de : 1; 0,8; 0,5; 0,4; 0,3 şi 0,2. Cele mai bune rezultate s-au obţinut pentru raportul apă/carbonat de 0,3 şi 0,4. Timpul de introducere a sulfonatului acid peste masa de Na_2CO_3, pentru raportul 0,3 — 0,4 variază între 50—60 minute.

2. În vederea stabilirii condiţiilor de neutralizare totală pentru raportul apă/carbonat = 0,35, s-a variat excesul de carbonat şi timpul de postreacţie, păstrîndu-se temperatura în jurul a 40°C. În faza de postreacţie este necesară o slabă încălzire.

Controlul analitic al reacţiei s-a realizat prin dozarea carbonatului în exces (în neutralizat) prin metoda Geissler, care constă în principiu în descompunerea carbonatului nereacţionat din pasta de neutralizat cu un exces de acid mineral concentrat, urmată de dozarea gravimetrică a CO_2 degajat; s-a calculat apoi gradul de neutralizare.

Rezultatele încercărilor sînt concretizate în tabela 2. Fiecare serie de probe reprezintă media a trei determinări separate.

Din tabela 2 rezultă că :

— Pentru ca reacţia să fie completă este necesar un timp de postreacţie care este invers proporţional cu excesul de carbonat.

Tabela 2

Nr. probei	Exces de carbonat faţă de stoechiometric, %	Timp de postreacţie, min	Grad de neutralizare	Observaţii
1	0	0	0,84	
2	0	30	0,89	
3	0	60	0,93	
4	0	90	0,95	După 1 oră malaxare s-a adăugat 5 % apă spre a se păstra mobilitatea pastei.
5	0	120	0,97	
6	0	180	0,98	S-a mai adăugat 5 % apă.
7	15	0	0,95	
8	15	30	0,99	
9	15	60	1,00	
10	5	60	1,00	
11	3	60	0,99	
12	3	90	1,00	După 1 oră malaxare s-a adăugat 5 % apă spre a se păstra mobilitatea pastei.

— Pentru un exces de 3 % cabonat de sodiu este suficientă o postreacţie de 1—1 $^1/_2$ ore.

3. Pentru ca monogliceridele sulfatate să se conserve bine în timp, literatura de specialitate [4] indică ceea ce dealtfel s-a confirmat şi în cercetările noastre, ca *p*H-ul unei soluţii apoase de 1 % concentraţie să fie cuprins între 6,5—7. Pentru acest motiv este necesar ca la terminarea neutralizării să se reducă alcalinitatea pînă la *p*H-ul corespunzător. Cum la condiţionarea produsului se adaugă o cantitate de circa 10 % hexametafosfat de sodiu cu reacţia acidă, excesul de carbonat de sodiu poate fi calculat astfel încît *p*H-ul final să fie redus la 6,5—7 prin adaosul de hexametafosfat.

Lucrîndu-se cu un hexametafosfat cu aciditate de 64 mg KOH/g, excesul de carbonat de sodiu necesar a fost de 2,3 %; după adaosul hexametafosfatului în amestec cu apa în proporţie de 1 p. hexametafosfat şi 0,5 p. apă se continuă malaxarea 15 minute.

4. Analizînd produsele rezultate acestea prezintă în medie următoarele caracteristici :

*p*H 6,8
Substanţă activă . . . . . 27 %
Săruri anorganice . . . . . 65 %
Apă . . . . . 8 %
Nesaponificabile . . . . . lipsă
Tensiunea superficială . . . 39,6 dine/cm (faţă de 34,7 la sulfat de cetil)
Putere de spumare . . . 1,1 (faţă de 1,0 la sulfat de cetil)
Putere de spălare . . . . 26 % (faţă de 26 % la sulfat de cetil)

Caracteristicile tensioactive ale substanţelor neutralizate pe această cale arată la aceeaşi concentraţie aceleaşi proprietăţi ca şi la cele neutralizate prin metoda cu suspensie apoasă de carbonat cu adaos de alcool şi electroliţi.

B. Cercetări semi-industriale.

1. Din lipsa unui kolergang, primele trei şarje semi-industriale s-au executat pe un amestecător de tip Werner-Pfleiderer la fabrica „Gh. Doja" şi toate au condus la produse degradate. Faptul acesta se explică în primul rînd prin amestecarea insuficientă, ceea ce face ca jetul de sulfonat acid să nu fie înglobat imediat în masa de agent de neutralizare, conducînd la supraîncălziri locale, ce provoacă chiar scindarea la nivelul punţii de oxigen a esterului anorganic (degajări puternice de SO_2). În al doilea rînd, agitarea insuficientă şi suprafaţa mică de evaporare împiedică degajarea vaporilor de apă şi a CO_2; spre a se menţine cu greu temperatura masei de reacţie la circa 40°C, a trebuit să se micşoreze mult jetul de sulfonat, astfel încît timpul de introducere al sulfonatului acid a crescut de la 1 oră (necesară în laborator) la 6—8 ore.

2. Încercările următoare s-au efectuat pe un kolergang fără capac cu diametrul de 2 m, înălţimea peretelui lateral 50 cm şi o viteză de 10 rot/min, montat special în acest scop la fabrica chimică „Timişoara". S-a lucrat pe şarje de 100 şi 200 kg carbonat de sodiu, dar în prezent întreprinderea lucrează în mod curent industrial pe şarje de 150 kg carbonat. Din numeroasele şarje efectuate rezultă că:

a) Se confirmă cercetările de laborator atît în aceea ce priveşte raportul apă/carbonat, cît şi excesul de carbonat şi calitatea produselor.

b) Pentru o şarjă de 150 kg carbonat şi un exces de circa 3% Na_2CO_3, în funcţie de temperatura ambiantă, reacţia totală (introducere şi postreacţie) durează între $2\ ^1/_2$—3 ore.

c) S-a stabilit definitiv necesitatea de a lucra la o temperatură mai mare de 32,4°C (punct de cristalizare a $Na_2SO_4 . 10H_2O$) din următoarele motive:

— Sub această temperatură raportul apă/carbonat creşte de la 0,35 la 0,8...1, spre a se putea menţine aceeaşi fluiditate a masei, îngroşată mult prin formarea cristalelor care scot din sistem o mare cantitate de apă, şi într-o oarecare măsură prin creşterea viscozităţii odată cu scăderea temperaturii. Conţinutul de apă în produsul finit se ridică din acest motiv de la 8—10% la 25—30%, ceea ce are ca urmare o scădere a concentraţiei în produs activ şi totodată greutăţi mari în comercializare (fluid în anotimpurile călduroase şi pastă neomogenă în cele friguroase).

— Sub temperatura de cristalizare, din cauza efectului termic mult mai ridicat (vezi tab. 1) şi totodată a degazărilor mai greoaie, datorită formării în oarecare măsură a spumelor (raportul apă/carbonat fiind 0,8) spre a se putea menţine temperatura masei de reacţie, trebuie să se micşoreze debitul de sulfonat acid şi prin aceasta timpul de reacţie creşte aproape la dublu.

d) În condiţiile arătate se obţine un produs cu un conţinut 8—10% apă care după o svîntare de 24 ore se poate granula uşor pe site plane sau tambur.

e) Pentru a se menţine mai uşor temperatura de 40°C în timpul postreacţiei, şi în acelaşi timp spre a preîntîmpina posibilităţile de răcire a masei în timpul reacţiei din cauza unor defecţiuni aparative, este necesar ca kolergangul să fie prevăzut şi cu un sistem slab de încălzire.

f) Faţă de rezultatele obţinute se constată că nu este necesar să se cerceteze şi neutralizarea cu $NaHCO_3$, deoarece este neconomică din cauza unui consum de 1,6 ori mai mare, şi un efect termic prea mic, care pentru temperatura de 35...40°C conduce la o cheltuială inutilă de căldură.

Concluzii

1. S-a pus la punct o nouă metodă industrială economică pentru neutralizarea sulfonatelor acide puţin rezistente la hidroliză cu carbonat de sodiu în pastă groasă pe kolergang.

2. Pentru un sulfonat acid conţinînd 40% monogliceridă sulfatată acidă şi 60% H_2SO_4, aşa cum rezultă din sinteză, condiţiile ca reacţia de neutralizare să decurgă bine sînt:

— Temperatura masei de reacţie circa 40°C.

— Raportul apă/carbonat 0,3—0,4.

— Este necesar un mic exces de Na_2CO_3 faţă de cel teoretic (circa 3%) care după postreacţie trebuie să fie scăzut pînă la pH = 6,5 — 7 (soluţie apoasă de 1% produs activ).

3. Se consideră că metoda se pretează la o largă generalizare şi în cazul produselor rezistente la hidroliză cu scopul de a se obţine direct produse condiţionate sub formă de granule sau praf, fără a fi nevoie de o uscare specială; cercetările care se continuă în acest scop urmează să confirme aceasta.

Bibliografie

[1] * * *: A. P.P. 2242979, 2187144; P. eleveţian 273375; *Stüpel*-Synthetische Wasch-und Reinigungsmittel, 1954, pag. 69.

[2] * * *: U. S. 2673207 martie 23, 1954.

[3] *Kireev V. A.*: Curs de chimie fizică, Editura tehnică 1954 pag. 284.

[4] *Stüpel.*: Synthetische Wasch-und Reinigungsmittel, 1954, pag. 69.

Aspecte din laboratoarele ICECHIM

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

NOI SCHIMBĂTORI DE IONI

Cercetările recente au arătat, că mulți oxizi și oxizi micști au proprietăți pronunțate de schimbători de ioni. Aproape toți oxizii insolubili pot servi atît ca schimbători de anioni cît și de cationi, în funcție de mediu de reacție. Oxihidrații zirconiului, staniului, titanului, etc, sînt în general schimbători de cationi în soluții acide și schimbători de anioni în mediu bazic. Oxidihrații wolframului sau molibdenului sînt schimbători de cationi chiar în soluții tare acide. Prin amestecarea oxiclorurei de zirconiu cu wolframat de sodiu se precipită wolframat de zirconiu care este un schimbător de anioni; folosind însă un exces mare de wolframat de sodiu, precipitatul devine un schimbător de cationi chiar în soluții foarte acide. Molibdații și fosfații de zirconiu sînt schimbători de cationi.

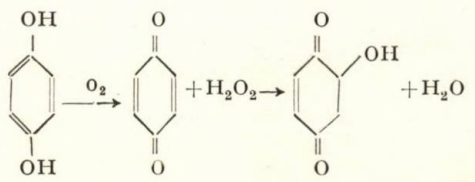
În general, compușii de mai sus pot fi comparați cu schimbătorii de ioni organici cunoscuți. În privința selectivității, aceștia sînt egali, sau chiar superiori schimbătorilor de ioni organici pentru ioni simpli, însă pentru ionii complecși metalici, schimbătorii organici sînt mai potriviți.

Probabil schimbătorii de ioni pe bază de oxizi nu vor avea un rol prea important, din punct de vedere industrial însă ei vor fi utilizați pentru anumite scopuri, în special acolo unde se cere selectivitate pe lîngă o mare stabilitate. De exemplu anumiți oxizi pot separa urme de potasiu, din cantități mari de sodiu. Ei vor fi folosiți și la separarea produselor de fisiune de la reactoare nucleare.

04—1—032

OBȚINEREA APEI OXIGENATE CU AJUTORUL RĂȘINILOR REDOX

La oxidarea hidrochinonei cu aer în mediu alcalin se formează întîi chinonă și H_2O_2. Aceasta din urmă nu poate fi însă izolată, deoarece este consumată la reacția următoare, care constă în oxidarea chinonei în oxichinonă, conform reacției:



Dacă însă cei patru atomi liberi de hidrogen ai chinonei sînt substituiți, de exemplu cu grupe metilice, ca la durochinonă, reacția se oprește la chinonă și H_2O_2 poate fi izolat. De asemenea, prin oxidarea antrahidrochinonei se poate obține pe scară industrială apă oxigenată.

Se știe că oxigenul se poate elimina din apă prin trecerea apei printr-o coloană umplută cu rășini redox. Ulterior s-a constatat însă că după un timp se formează H_2O_2, care poate fi ușor identificat. La alegerea corespunzătoare a condițiilor de reacție s-ar putea obține H_2O_2 în cantități mari cu ajutorul rășinilor redox. La vitezele mai mari de curgere a apei prin coloana umplută cu rășini redox, apare foarte curînd o soluție de H_2O_2, care poate fi concentrată prin recircularea prin coloană. Pe lîngă reacția de formare a apei oxigenate are loc o descompunere a ei conform ecuației:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2$$

probabil prin acțiunea catalitică a suprafeței rășinei, sau a urmelor de alte substanțe. Oxigenul eliberat se reduce din nou cu ajutorul rășinii în H_2O_2. Prin adăugarea unui stabilizator pentru H_2O_2, ca de exemplu metafosfat de sodiu, se poate împiedica într-o măsură descompunerea apei oxigenate. Prin barbotarea soluției cu oxigen, randamentul în H_2O_2 poate fi mărit.

04—1—033

INFLUENȚA MATERIILOR PRIME ASUPRA REZISTENȚEI LA ALCALI A EMAILURILOR

S-a examinat rezistența unui email, avînd compoziția teoretică SiO_2 34,8 %, B_2O_3 38,2 %, Na_2O 27 %, față de soluții slab alcaline. Încercările au arătat că emailul se îmbunătățește, din punct de vedere calitativ dacă intră în compoziție oxid de zinc și oxizii metalelor alcalino-teroase. Adaosuri de PbO, P_2O_5 și Sb_2O_3 au fost fără nici un efect, SiO_2 TiO_2 și SnO_2 au avut drept rezultat oanalzare modestă. Rezultate foarte bune au fost obținute prin adăugare de Al_2O_3 și ZnO_2.

04—1—034

O NOUĂ CALE PENTRU OBȚINEREA SODIULUI ȘI A HIDROXIDULUI DE SODIU

Se discută posibilitatea de obținere a sodiului și a hidroxidului de sodiu anhidru, prin electroliza clorurei de sodiu topite, folosind drept catod, plumb topit. Se poate obține ușor cu un randament de curent bun, un aliaj sodiu-plumb, cu un conținut de 10 % sodiu. Dacă se folosește aliajul ca atare la prelucrare, se lucrează cu adăugare de plumb proaspăt. Pentru obținerea sodiului metalic, acesta poate fi separat prin distilare. Prin introducerea vaporilor de apă în aliajul topit, se formează hidroxid de sodiu.

04—1—035

IZOTOPI NOI AI EINSTEINIULUI ȘI AI FERMIULUI

Prin bombardarea plutoniului cu neutroni au fost obținuți 4 izotopi ai einsteiniului și 2 izotopi ai fermiului. Izotopii einsteiniului sînt următorii: ^{253}E, cu o perioadă de înjumătățire de 20,03 zile, care emite raze α și γ; ^{254m}E, cu o perioadă de înjumătățire de 38,5 ore, emițător de raze β și γ; ^{254}E și ^{255}E emit raze α, respectiv β. Izotopii fermiului au greutăți atomice 254 și 255, cu perioade de înjumătățire de 3,24 ore, respectiv 21,5 ore, ambii fiind emițători de raze α.

04—1—036

UN NOU PROCEDEU ELECTROCHIMIC PENTRU OBȚINEREA CROMULUI

Minereul de crom cu un conținut de 42 % Cr_2O_3 și 20 % FeO, se supune reducerii cu cocs, obținîndu-se un ferocrom, în a cărui compoziție intră și carbon, conținînd 20 % Fe și 65 % Cr. Acest produs se dizolvă într-un amestec din oleum, anolit epuizat de la electroliza de crom și leșia - mumă rezultată la cristalizarea cromalaunului. La acest tratament toate impuritățile nemetalice rămîn nedizolvate (Si) și se dezvoltă cantități mari de hidrogen. Prin adăugarea leșiilor mume, de la cristalizarea alaunului feroamoniacal, soluția

filtrată se răceşte la 80°C şi se ţine la această temperatură timp de 2 ore, pentru obţinerea compusului coordinativ necristalizabil $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Din această soluţie se separă discontinuu într-un vas de cristalizare căptuşit cu cauciuc, la 5°C fierul, sub formă de sulfat de fier brut. Cristalele se dizolvă din nou în apele de spălare rezultate de la prima filtrare şi se transformă prin adăugare de sulfat de amoniu în sulfat feroamoniacal, care se obţine apoi prin evaporare, cristalizare şi filtrare cu ajutorul unui filtru tambur cu vid. Filtratul conţine întreaga cantitate de crom şi este introdus în concentratoare mari, care cuprind cantităţile de soluţii produse în 10 zile. Aci se separă 80 % din cromul prezent, la 30° C sub formă de cristale violete de alaun de crom. Cristalele se separă prin filtrare, iar leşia-mumă se trimite la dizolvarea ferocromului. Cristalele de alaun de crom spălate se dizolvă în apă şi din această soluţie se obţine cromul, în celule speciale cu diafragmă, prin electroliză. Electroliza are loc la 70°C la 700 A/m² şi 4,2 V, cu un randament de curent de 45 %. La 1 kg crom metalic se consumă 18,5 kWh. Anolitul epuizat se tratează în vederea reducerii trioxidului de crom, cu bioxid de sulf şi apoi se recirculă la dizolvarea ferocromului. Catolitul epuizat, care conţine cromul sub forma trivalentă se recirculă la cristalizarea alaunului de crom. Catozii, care sînt confecţionaţi din oţel anticorosiv (tip 316) se schimbă la 72 ore, se spală cu apă fierbinte pentru dizolvarea crustelor de săruri; şi stratul de crom, avînd o grosime de 3 — 6 mm se elimină cu ajutorul ciocanelor cu aer comprimat. Cromul obţinut se macină, se spală, se usucă şi se ambalează.

04—1—037

SILICIU PUR Siliciul foarte pur, necesar fabricării transistoarelor a fost obţinut pînă în prezent prin reducerea oxidului de siliciu cu cărbune într-un cuptor electric cu arc şi purificarea siliciului de 98 % rezultat cu ajutorul metodei de rafinare cu topire în zonă. Obţinerea siliciului foarte pur după această metodă, cu un conţinut de 10^{-6} — 10^{-11} % impurităţi este foarte dificilă, pe de o parte din cauză că borul nu poate fi uşor eliminat pe această cale, pe de altă parte, deoarece la punctul de topire al siliciului (1 420°C) materialul de construcţie poate impurifica produsul rafinat.

Pentru a putea evita aceste inconveniente ale metodei, s-a elaborat o nouă metodă de purificare, care porneşte de la tetraiodură de siliciu, care după purificare prin cristalizare, sublimare şi rafinare prin topire în zonă, se descompune, pentru formarea siliciului pur.

Tetraiodura de siliciu se obţine prin trecerea vaporilor de iod peste siliciu, la 810°C. Prin transformarea siliciului în tetraiodură de siliciu cantitatea impurităţilor se reduce de la 2794 părţi pe milion la 1675 p. p. m. ceea ce înseamnă că o parte însemnată a impurităţilor sînt nevolatile. Se obţine un randament de 95 % SiJ_4, calculat la iod introdus în reacţie.

Tetraiodura de siliciu astfel obţinută se purifică prin cristalizare în toluen pur, uscat, reducînd impurităţile la 315,5 p.p.m.; şi apoi prin sublimare la 100°C, rezultă SiJ_4 cu 51 p.p.m. impurităţi, care după 30 pasaje la metoda de topire în zonă dă un produs, care nu conţine decît 5 părţi impurităţi pe o sută de miliarde părţi de SiJ_4.

Acest SiJ_4 purificat se descompune apoi în iod, la 1 000°C, obţinîndu-se un siliciu suficient de pur pentru a fi folosit la fabricarea transistoarelor.

04—1—038

NOI COMPUŞI AI SULFULUI CU AZOT Sulfura de azot S_4N_4 este un compus binecunoscut care la temperatura de peste 130°C se descompune exploziv. Prin descompunere termică atentă a vaporilor de S_4N_4 s-a putut obţine compusul S_2N_2, sub formă de cristale incolore, care pot fi uşor sublimate şi care la peste 30°C se descompun instantaneu în sulf şi azot. Prin polimerizarea compusului S_2N_2 se poate obţine atît S_4N_4, cît şi $(SN)_x$ care este o substanţă solidă cu luciu metalic, fiind un foarte bun conducător al electricităţii.

04—1—039

PROPRIETĂŢILE ŞI UTILIZAREA RENIULUI Reniul, care a fost descoperit în anul 1925, se obţine actualmente industrial, într-o cantitate de aproximativ 500 kg/an. Metalul pur, reniu, se obţine din perrenat de amoniu, prin reducere cu hidrogen. Metalul obţinut sub formă de praf se presează la o presiune de 4500 kg/cm² în bare, care se sinterizează întîi în vid la 1 200°C şi apoi într-o atmosferă de hidrogen la 2 700°C. Constantele fizice cela mai importante ale reniului, sînt următoarele:

Punct de topire	3180°C
Punct de fierbere	5900°C
Greutatea specifică	21 g/cm³
Rezistenţa electrică	19,5 Ω cm $\cdot 10^{-6}$
Coeficient de dilatare termică liniară între 20...5000°C	6,7/°C $\cdot 10^{-6}$
Tensiune de vapori la 2 200°C	1.10^{-6} mm col Hg
Modul de elasticitate	4,7 kg/cm² $\cdot 10^6$
Rezistenţă la tracţiune	18,8 kg/cm³ $\cdot 10^3$

Reniul este atacat de aluminiu topit şi este dizolvat de fier şi nichel topit.

Reniul poate fi întrebuinţat ca material de construcţie pentru tuburi electronice, în loc de wolfram, pentru contacte electrice foarte durabile în navigaţie, deoarece rezistă la apa de mare, la construirea termoelementelor şi a transistoarelor, etc.

Se crede că producţia mondială a reniului va creşte în curînd la 10 t/an. Preţul reniului este aproximativ egal cu cel al platinei.

04—1—040

OBŢINEREA TITANULUI PRIN REDUCERE IN FAZĂ GAZOASĂ Acest nou procedeu întrebuinţează, ca şi procedeul Kroll magneziu metalic ca agent de reducere a tetraclorurei de titan. Pe cînd însă la vechiul procedeu magneziul topit reacţionează cu vapori de tetraclorură de titan, la noul procedeu vaporii de tetraclorură de titan sînt reduşi cu ajutorul magneziului sub formă de vapori. Vaporii de magneziu se obţin prin barbotarea argonului prin magneziu topit. Reacţia are loc în atmosferă de argon, curentul de argon avînd şi funcţiunea de a transporta produsele de reacţie de la zona de reacţie într-o zonă răcită.

Un mare avantaj al procedeului constă în faptul că se lucrează incontinuu şi astfel productivitatea vaselor de reacţie este mult mai mare şi operaţiile sînt mai simple.

Dificilă este din punct de vedere tehnic, evaporarea magneziului cu o viteză determinată şi uniformă, prevenirea reacţiei premature la orificiul de intrare a vaporilor de magneziu, sau de tetraclorură de titan, care ar putea cauza astuparea acestor intrări cu produse solide, şi eliberarea continuă a produsului de reacţie din vasul de reacţie.

Pentru experimentarea procedeului a fost construită o instalaţie pilot de laborator, avînd o capacitate de circa 1 800 g titan metalic pe oră. Diametrul interior al tubului de reacţie este de aproximativ 100 mm. Temperatura magneziului în evaporator a fost menţinută la 1 083 ± 1°C şi în fiecare minut a trecut prin magneziu circa 0,1 m³ argon, volumul total al argonului recirculat în instalaţie fiind de aprox. 0,8 m³.

Acele părţi ale instalaţiei, care lucrează la temperatură înaltă au fost construite din oţel anticorosiv austenitic, iar la celelalte părţi s-au întrebuinţat piese de oţel maleabil, sau din fontă de oţel.

Titanul redus se obţine sub formă de praf fin pînă la dimensiuni de 12 μ, avînd o densitate volumetrică de 0,5 g/ml. Acest praf, de coloare gri, conţine 15 — 20 % titan, 75 — 80 % clorură de magneziu şi 5 — 15 % magneziu.

Separarea titanului pur din acest amestec este dificilă, însă poate fi rezolvată prin extracţie cu solvent. Deoarece nici apa, nici vreun acid diluat nu au fost adecvaţi pentru extracţia unui praf atît de fin, s-a ales acetonă, care este un bun solvent pentru clorură de magneziu şi care poate fi procurată eftin din comerţ. Magneziul metalic se elimină din

amestec, prin barbotarea acidului clorhidric gazos, prin suspensie acetonică, sub formă de clorură de magneziu. Titanul metalic se obţine uşor din soluţie prin decantare şi spălare cu pentan. Praful de titan se ţine sub pentan.

Titanul obţinut prin acest procedeu este dur şi are o puritate de 97,5 %, conţinînd 0,5 — 1 % oxigen, ceea ce este destul de ridicat. Nu se ştie încă, dacă aceste proprietăţi se datoresc procedeului însăşi, sau sînt cauzate numai de felul de conducere al operaţiilor. Se crede că oxigenul provine de la tratarea cu acetonă, cu atît mai mult cu cît la 1 parte titan se întrebuinţează 200 părţi acetonă.

04 – 1 — 041

FOLOSIREA TITANULUI CA MATERIAL DE CONSTRUCTIE IN INDUSTRIA CHIMICĂ Constantele fizice şi mecanice cele mai importante ale titanului tehnic sînt următoarele :

Greutate specifică	4,5 g/cm³
Punct de topire	~ 1 700°C
Modul de elasticitate	~ 11 000 kg/mm²
Coeficientul de dilatare termică între 20...250°C	$8{,}6 \cdot 10^{-6}$/°C
Conductibilitate termică	~ 0,045 cal/cm s°C
Rezistenţă specifică electrică	~ 0,5 Ω mm²/m

Titanul este paramagnetic. Pe baza greutăţii specifice, titanul poate fi considerat ca metal uşor şi totuşi în privinţa rezistenţei mecanice, el poate fi comparat cu oţelul. În ceea ce priveşte rezistenţa mecanică la cald, aceasta este nesatisfăcătoare, din care motiv nu se recomandă folosirea titanului la temperaturi de peste 300°C, decît sub forma de aliaje.

Rezistenţa chimică a titanului se bazează pe formarea unui strat protector de oxid pe suprafaţa metalului. De aceea, titanul este foarte rezistent faţă de clor, soluţii care conţin clor şi în general la agenţi de oxidare şi insuficient de rezistent la acizi care n-au nici un efect de oxidare.

Folosirea titanului ca material de construcţie are avantaje deosebite faţă de oţelul anticorosiv acolo unde se lucrează cu soluţii de clorit şi hipoclorit de sodiu, adică în industria textilă şi la fabricarea celulozei. Astfel plăcile filtrante din oţel anticorosiv la o presă-filtru pentru soluţii de hipoclorit de sodiu sînt atacate foarte serios şi trebuie să fie schimbate după un timp de numai 1 — 2 săptămîni, pe cînd plăcile de titan sînt perfect rezistente şi necorodate şi după 30 săptămîni.

Comportarea titanului faţă de oţel anticorosiv în soluţii care conţin cloruri, timp de 50 zile se poate vedea din următoarea tabelă :

Soluţia încercată	Temperatura °C	Coroziunea mm/an titan	Oţel anticoiosiv crom-nichel 18/8 stabilizat cu titan
Acid acetic 50 % cu 5 % NaCl	90	0,0006	Găurit după 14 zile
Soluţie de $SnCl_4$, d=1,21	90	0,003	Dizolvat în 2 zile
Soluţie de $ZnCl_2$ d=1,9	90	0,0005	0,04
Soluţie $CuCl_2$. $\cdot H_2O$ 10 %	20	0	Găurit după 15 zile
Idem	90	0	Găurit după 3 zile
Soluţie de clorură ferică, 40 %	90	0,001	Dizolvat după 1 zi

Clorul gazos uscat atacă violent titanul, pe cînd clorul umed nu are nici un efect corosiv ; este de remarcat că la oţelul anticorosiv, situaţia este tocmai inversă. Faţă de acid cromic şi acid azotic, titanul este absolut rezistent în condiţiile cele mai drastice. La acid azotic fumans roşu însă, folosirea titanului nu este recomandabilă, pe de o parte din cauza unei explozii care a avut loc din motive pînă în prezent nelămurite, pe de altă parte din cauza tendinţei de coroziune.

Faţă de acid clorhidric şi acid sulfuric la concentraţii şi temperaturi joase titanul poate fi de asemenea folosit, fiind în unele cazuri superior oţelurilor anticorosive. Prin adăugarea de inhibitori oxidanţi, ca de exemplu acid cromic, sulfat de cupru sau acid azotic, la acid clorhidric, sulfuric, sau fosforic, rezistenţa titanului la coroziune, faţă de aceşti compuşi este foarte mult îmbunătăţită.

Titanul este absolut rezistent faţă de apa regală, tocmai din cauza prezenţei acidului azotic în acest amestec.

În loc de oţeluri anticorosive, titanul poate fi folosit cu succes la soluţii, care conţin acid lactic, acid acetic, clorhidrat de anilină, clorură de calciu, de magneziu, clorură mercurică şi la vaporii umezi de iod şi brom. Titanul poate fi folosit pînă la temperatura de 350°C la băi, care conţin plumb şi staniu topit, sau aliajele lor, sau magneziu ; nu rezistă la zinc şi aluminiu topit.

Titanul nu poate fi folosit acolo unde sînt prezenţi ioni de fluor, sau acid oxalic şi trebuie să fie folosit cu precauţie în prezenţa hidrogenului, din cauza formării hidrurii de titan.

Ca material de construcţie în industria chimică se întrebuinţează actualmente aproape exclusiv titan fără adaosuri de alte metale. Există în comerţ titan sub formă de tablă, benzi, sîrmă, bare, şi tuburi, atît sudate, cît şi fără sudură, într-o mare varietate de dimensiuni. La prelucrarea titanului se recomandă folosirea temperaturii de 3...400°C într-o atmosferă inertă sau slab oxidantă.

La sudarea titanului se obţin rezultate ireproşabile lucrînd după metoda „argonarc", într-o atmosferă inertă de argon, deoarece atît oxigenul, cît şi azotul atacă energic la temperaturi înalte titanul. Sudarea titanului cu alte metale nu este posibilă. Titanul poate fi prelucrat uşor la strung, folosind unelte de carbură de wolfram.

01 — 1 — 042

Chimie Organică

SAPONIFICAREA CU CARBONAT S-a studiat reacţia de neutralizare a acizilor graşi cu carbonat de sodiu. Experienţele s-au efectuat în instalaţii de laborator şi de fabrică. Reacţia de neutralizare a acizilor graşi cu carbonat de sodiu se termină practic în 5 minute.

La cantităţile echivalente de acizi graşi şi de carbonat de sodiu, acesta din urmă se utilizează în proporţie de 95-96 %. Acelasi lucru se constată în cazul unui exces de 10 % acizi graşi. In cazul unui exces de 20 şi 30 % acizi graşi, utilizarea sodei calcinate atinge 97-99 %. La un exces de 40 % acizi graşi, soda calcinată intră în întregime în reacţie.

04 — 2 — 026

ACETILENĂ ŞI HIDROGEN DIN GAZ METAN Gazul natural, conţinînd 90 % CH_4, se tratează la 1 300°C cu un amestec, constînd din 2 p. Fe_2O_3 şi Al_2O_3 (Fe : Al = 2 : 1) (granulaţia ~ 160 ochiuri) şi 0,2 p. Al (150 ochiuri).

Ca rezultat al reacţiei termice temperatura creşte la 1500 °C şi se descompune 30 % CH_4. Materialul este apoi încălzit pînă la 2 000°C pînă la descompunerea a 90 % CH_4 şi apoi răcit la 450°.

Se îndepărtează catalizatorul şi se obţine un gaz de compoziţie (% volumetrice) : C_2H_2 1,2 ; C_2H_4 1,6 ; H_2 83 ; CO 6,1 ; CH_4 4 ; N_2 4.

04 – 2 – 027

PROCEDEU DE OBŢINERE A GUANIDINEI DIN RODANURĂ DE AMONIU Transformarea NH_4CNS în sulfat de guanidină se realizează prin încălzirea NH_4CNS, NH_3 şi SO_2.

NH_3 şi SO_2 se utilizează în exces molar faţă de NH_4CNS. Reacţia se realizează la 180...310°C la presiune $\leqslant$ 3 at.

04 — 2 — 028

METODA DE OBŢINERE A COMPUŞILOR ORGANICI MARCAŢI

Compuşi organici marcaţi cu tritiu pot fi obţinuţi foarte uşor, prin acţiunea directă a tritiului asupra compuşilor organici. În mod practic, circa 1 g substanţă organică se introduce împreună cu cîţiva cm^3 de tritiu într-un vas închis şi se lasă în repaos timp de 3 — 10 zile, la temperatura camerei, sau la temperatură puţin ridicată. Produsul marcat se purifică apoi prin distilare, recristalizare sau cromatografiere.

S-au obţinut compuşi marcaţi cu următoarele activităţi (exprimate în milicurie/g): heptan 1,3; zahăr 4,3; acid benzoic 14; toluen 22; colesterină 50; digitoxină 125. Aceste activităţi sînt de 10^5 — 10^7 ori mai mari, decît cele necesare pentru analize.

04—2—029

ACID TEREFTALIC

Acidul tereftalic poate fi obţinut, prin oxidarea *p*-di-izopropil benzenului cu O_2 în prezenţa unui solvent, care trebuie să fie un acid organic, ca de exemplu acid acetic, acid propionic şi un catalizator care este un amestec, din compuşi de mangan şi cobalt sau un compus de bariu. Proporţia între *p*-di-izopropil-benzen şi solvent trebuie să fie 1 : 0,1 — 10. Catalizatorul mangan - cobalt constă din 0,3 — 0,6 % Mn socotit după di-izopropil-benzen şi 0,01 — 2 părţi Co, socotit după Mn. Oxidarea are loc la 80...180°C şi 1 at. Se obţine un randament de 30 — 40 % acid tereftalic.

04—2—030

ACID DICLORTEREFTALIC

Acidul 2,5-diclortereftalic se obţine prin saponificarea cu soluţie apoasă fierbinte de hidroxid de sodiu a produselor care se formează prin reacţia benzenului cu formaldehidă, sau paraformaldehidă şi clor, în prezenţa apei. De exemplu, la o suspensie de clorură de zinc în benzen se adaogă într-un interval de 6 ore formaldehidă 40 % şi apoi se introduce timp de 90 minute, la 50°C clor gazos. Din amestecul de reacţie se separă compusul 1,4,2,5 - $C_6H_2Cl_2(CCl_3)_2$, care se transformă apoi în acid diclortereftalic.

04—2—031

SINTEZA ACIZILOR CARBOXILICI

S-a stabilit un procedeu de preparare a acizilor carboxilici, prin adiţionarea catalitică a oxidului de carbon la alcooli, sau a oxidului de carbon şi a apei la hidrocarburi olefinice, eteri, sau esterii acizilor carboxilici. Drept catalizator se întrebuinţează un element din subgrupa fierului şi clor, brom, sau iod. Reacţia are loc la temperaturi de 200... ...350°C şi la presiuni de 145 — 1 100 kg/cm^2, într-un vas de reacţie construit dintr-un aliaj, care conţine cel puţin 90 % titan sau zirconiu, sau care este căptuşit cu un astfel de aliaj. Aceste aliaje nu numai că sînt rezistente la coroziune în condiţiile de lucru foarte severe, dar ele nu cauzează nici formarea produselor secundare nedorite. Metalele care servesc drept catalizatori (fier, cobalt, nichel) pot fi folosite fie ca atare, fie sub formă de compuşi. De asemenea şi halogenii pot fi folosiţi atît în stare liberă, cît şi sub formă de compuşi chimici.

După un exemplu tipic se lucrează în modul următor: se introduce un amestec format din 87 % metanol 1,9 % apă, 1 % acid acetic şi 3 % iodură de nichel în vasul de reacţie, căptuşit cu titan. Temperatura se menţine la 290...295°C şi apoi se obţine, prin introducere de oxid de carbon o presiune de 360 kg/cm^2. Produsul de reacţie, care se elimină încontinuu din vasul de reacţie, conţine 83 % acid acetic şi 7 % acetat de metil.

După un timp de, funcţionare de 400 ore, căptuşeala de titan nu a arătat nici un semn de coroziune, iar produsele de reacţie nu au conţinut nici urme de titan.

Rezultatele cele mai bune au fost obţinute la folosirea catalizatorului de săruri de nichel şi în special a iodurii de nichel.

04—2—032

FOSFONAREA COMPUŞILOR AROMATICI

Compuşi aromatici, avînd formula generală $RPO(OH)_2$ se pot obţine cu randamente bune, prin încălzirea hidrocarburei aromatice cu pentoxid de fosfor sub presiune, la 250...325°C şi hidroliza, sub presiune, în mediul apos a produsului intermediar, care s-a format. De exemplu, un amestec din 176 părţi benzen telinic şi 31,2 părţi pentoxid de fosfor se încălzeşte, timp de 24 ore la 275°C sub agitare. După eliminarea excesului de benzen, reziduul se fierbe cu apă pînă la dizolvare. Soluţia obţinută dă după filtrare şi evaporare, compusul $C_6H_5PO(OH)_2$ cu un randament de 75,5 %. Naftalina şi monoclorbenzenul reacţionează similar cu P_2O_5.

04—2—033

UN NOU COLORANT SENSIBILIZATOR PENTRU RAZE INFRAROŞII

A fost descoperit un nou colorant cianinic, o tio-hexacianină, care sensibilizează emulsiile fotografice în infraroşu, avînd maxime de absorbţie la o lungime de undă de 1 140 mμ, care nu a fost atins pînă în prezent de nici un alt sensibilizator.

04—2—034

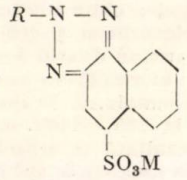
FORMAREA ACIDULUI OXALIC PRIN IRADIEREA BICARBONAŢILOR

Acidul oxalic se formează prin iradierea soluţiilor apoase de bicarbonat de amoniu, calciu, sodiu în diverse proporţii cu carbonat de amoniu sau de sodiu cu raze β sau γ. Mecanismul de reacţie este foarte complicat şi nu este încă elucidat.

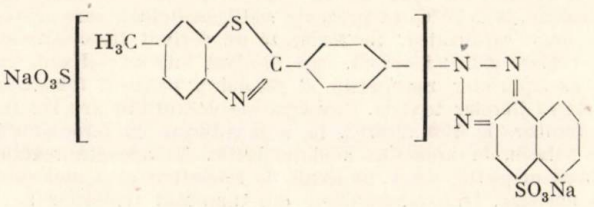
04—2—035

AGENŢI DE INĂLBIRE OPTICĂ

Compuşii, avînd formula generală:



unde *R* este 2-fenilbenztiazol, sau un derivat omolog, sau un derivat monosulfonat al acestora şi M este hidrogen, un metal alcalin, sau radical de amoniu, se obţin prin diazotarea 2 - *p*-aminofenol benztiazolului, a dehidro-tio-*p*-toluidinei, sau a dehidro-tio-*m*-xilidinei sau a derivaţilor monosulfonaţi ai acestora şi cuplarea compuşilor diazotaţi cu acid 1-, sau 2-aminonaftalin-4-sulfonic. Compusul ortoaminoazoic rezultat se oxidează la triazolul respectiv:

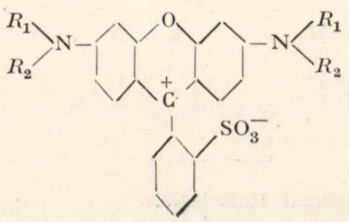


Compuşii de acest tip au o fluorescenţă albăstruie şi sînt rezistenţi la clor.

04—2—036

COLORANŢI TRIFENILMETANICI

Se obţin coloranţi trifenilmetanici rezistenţi la lumină şi la spălat, de structura chimică:



prin condensarea compușilor corespunzători dihalogenați, sau dialcoxi, cu amină primară, sau secundară, de tip NR_1R_2 (unde R_1 = hidrogen, sau o grupă alchilică, sau arilică. iar R_2 = o grupă alchilică sau arilică și R_1 și R_2 pot forma împreună un sistem ciclic) și sulfonarea eventuală ulterioară a compusului rezultat.

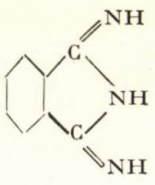
De exemplu ftaleina obținută din acidul *o*-sulfobenzoic și rezorcină se încălzește cu oxiclorură de fosfator în vederea obținerii compusului diclorurat. Compusul rezultat se încălzește cu anilină la 100°C. După eliminarea excesului de anilină se procedează la sulfonarea colorantului.

04—2—037

NOUTAȚI ÎN CHIMIA ȘI TEHNOLOGIA COLORANȚILOR FTALOCIANINICI

Complexul de cupru a monoclorftalocianinei se obține direct sub formă de pigment, prin încălzirea ftalonitritului cu un praf foarte fin de clorură cuproasă (Cu_2Cl_2) într-un solvent organic inert, ca de exemplu nitrobenzen, la 100... ...215°C.

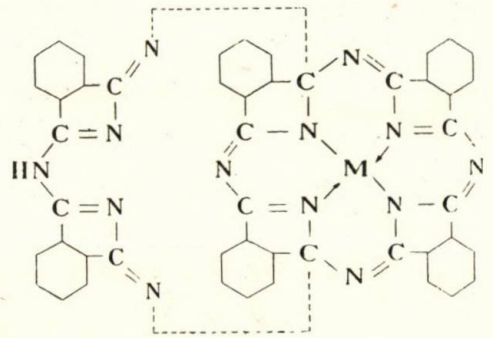
Prin încălzirea 1,3-di-iminoizoindolinei :



sau a compușilor omologi cu o sare cuprică, într-un solvent inert, ca de exemplu în eterul monometilic al etilenglicolului la 55...95°C se formează compusul leuco al ftalocianinei cuprice.

Coloranții ftalocianinici se obțin prin tratarea unui colorant ftalocianinic cu acid clorsulfonic și apoi polisulfonil clorura rezultată cu o soluție apoasă de acid 4-amino-4-nitro-difenilamin-2-sulfonic. Grupe clorosulfonice nereacționate se hidrolizează cu alcali. De exemplu, se încălzește ftalocianină de cupru timp de 4 ore la 135...140°C cu acid clorosulfonic, clorura de sulfonil rezultată se separă prin introducerea masei de reacție într-un amestec de apă și gheață și produsul separat se agită la 15...20°C timp de 30 min cu o soluție apoasă amoniacală de acid 4-amino-4'-nitrodifenilamino-2-sulfonic. Pasta rezultată se evaporă pînă la sicitate. Coloranții obținuți pot servi la vopsirea pieilor, hîrtiei sau pentru lacuri.

Compușii ftalocianinici, care pot fi developați pe fibre se obțin în modul următor : ftalonitril, amoniac și o sare anhidră de nichel sau de cupru se încălzesc într-un solvent miscibil cu apă, ca de exemplu eterul monoetilic al glicolului, la >90°C, în prezența metilglucaminei, care servește drept catalizator. Se formează un derivat ftalocianinic, de culoare galbenă-brună, care dizolvat într-un solvent, ca de exemplu eter monoetilic al glicolului, poate fi folosit la tratarea fibrelor textile. Developarea colorantului are loc fie la încălzire la 120...200°C, fie prin reducere cu ferocianură de potasiu, în prezența acidului lactic. La această reacție compusul pierde două molecule de ftalonitril și o moleculă de amoniac, transformîndu-se din compusul triplanar :

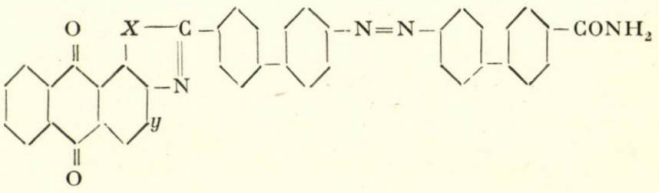


în compusul normal ftalocianinic. 04—2—038

COLORANȚI DE CUVĂ GALBENI, DERIVAȚI AI ANTRACHINONEI

S-a brevetat fabricarea unor coloranți de cuvă antrachinonici, de culoare galbenă, care conțin grupe azoice în molecula lor.

Colorantul, avînd formula structurală de mai jos :



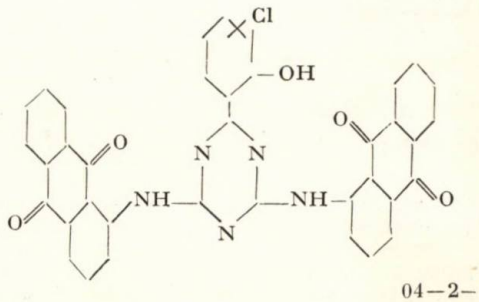
(unde x = O sau S, y = H, halogen sau $-SO_3H$ și R = o grupă antrachinoilică nesubstituită, sau substituită cu un halogen, o grupă CH_3, CH_3O sau cu o grupă benzoilamino) are o culoare galbenă strălucitoare și rezistentă.

Coloranți oxazolici de acest tip (x=O) pot fi preparați prin condensarea clorurei acidului 4,4'-azodifenil-4'',4'''-dicarboxilic cu 2- amino-*l*-halogenantrachinonă sau cu sulfoacidul 2-amino-l-halogen antrachinonei, într-un mediu inert urmat de formarea moleculei oxazolici sub acțiunea unor alcali și a unui catalizator la 180...220°C.

Coloranți tiazolici (x=S) de același tip se obțin prin condensarea clorurei acidului 4,4'--azodifenil-4'', 4'''-dicarboxilic cu un acid aminoantrachinon sulfonic urmat de condensarea compusului rezultat cu 2-amino-1-mercapto (Na)-antrachinonă la 180...220°C.

Coloranți de cuvă galbeni antrachinonici, care conțin grupe 1,3,5,-triazinice, care pot conține și atomi de clor sau brom în poziție 3 față de radicalul antrachinoilic, se obțin prin încălzirea 2-*o*-hidroxifenil-4,6-bisantrachinoil-1-amino-1,3, 5-triazinei cu SO_2Cl_2 la 50°C, în soluție de *o*-diclorbenzen, cu un adaos de iod.

Colorantul galben care s-a format, are următoarea structură chimică :

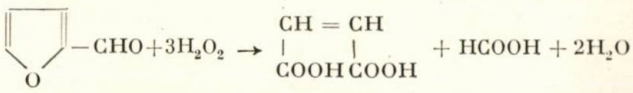


04—2—039

OXIDAREA FURFUROLULUI CU AJUTORUL PERHIDROLULUI

Cu toate că în prezent scindarea hidrolitică, rezinificarea, autooxidarea și oxidarea furfurolului sînt considerate ca probleme separate, se pare, că acestea sînt legate între ele într-un anumit fel. Autorii au examinat această problemă și au găsit că compușii furanului nu arată nici o urmă de rezinificare, chiar în prezența acizilor minerali foarte concentrați, dacă este prezentă o cantitate suficientă de agent de oxidare.

La oxidarea furfurolului cu apa oxigenată în prezența acidului clorhidric, se pare că reacția principală are loc, conform ecuației :



La această oxidare nu s-a întrebuințat nici un catalizator.

Randamentul în acid formic a fost cel teoretic, însă nu s-au putut izola decît 60% din randamentele posibile de acid maleic și acid fumaric. Ca produs secundar a fost

găsit însă acid formilacrilic. S-a mai format în timpul reacţiei bioxid de carbon în cantităţi neînsemnate. S-au putut obţine 23,6% acid fumaric şi 38,7% acid maleic.

La oxidarea furfurolului în prezenţa acidului sulfuric s-au obţinut ca produşi de reacţie acid formic, maleic, acid fumaric, acid succinic, oxid de carbon şi bioxid de carbon. Randamentul în acid sucicnic a fost de 21,7%, iar în acid maleic 20%.

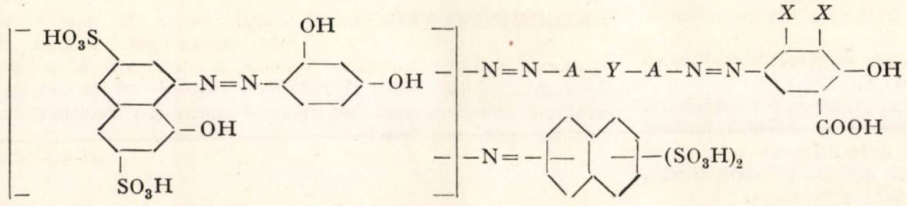
Modul de lucru tipic pentru oxidarea furfurolului în mediu de acid clorhidric este următorul: 25 ml acid clorhidric concentrat se amestecă sub răcire cu 200 ml (212 g) H_2O_2 23%. Perhidrolul acidulat se încălzeşte la 40 °C şi i se adaugă sub agitare continuă, într-un interval de timp de 30 — 40 minute, 48 g (0,5 mol) furfurol, prin picurare. Temperatura amestecului a fost menţinută prin răcire intermitentă, la 70...75°C. După dispariţia reacţiei de furfurol, soluţia a fost încălzită la fierbere timp de 1 oră. La răcire s-a separat din soluţie acidul fumaric, la evaporare sub vid, acidul maleic, iar soluţia mumă siropoasă a conţinut acid maleic şi acid formilacrilic.

La oxidarea furfurolului rezinificat artificial prin fierbere cu acid clorhidric, s-a obţinut acid fumaric.

04—2—040

COLORANŢI TETRAKIS-AZO MARO PENTRU PIELE Coloranţi tetrakis-azo pentru piele de culoare maro, uşor solubili în soluţii acide şi care egalizează bine se pot obţine în modul următor : acidul H diazotat se cuplează cu rezorcină. Compusul monoazoic rezultat se cuplează apoi din nou cu acid naftilaminosulfonic diazotat şi compusul disazoic care s-a format se cuplează din nou cu un compus diazoic, obţinut prin cuplarea unui compus tetrazo a difenilului, difenilureei, benzanilidei sau a benzidinei cu o moleculă acid salicilic, sau cu un derivat 3,- sau 4 - metilic al acestuia.

Aceşti coloranţi au următoarea structură chimică :



unde A este un radical toluenic, sau fenilenic X=H, respectiv-CH_3, Y = o legătură directă, sau —NHCO—, sau —NH—CO—NH-.

Coloranţii rezultaţi pot fi folosiţi la vopsirea pieilor tăbăcite în crom.

04—2—041

Chimie Analitică

DETERMINAREA BROMOMETRICĂ A HIDRAZIDEI ACIDULUI IZONICOTINIC Hidrazida acidului izonicotinic poate fi determinată prin titrare directă cu bromat, utilizînd indigo drept indicator.

Procedeu: Soluţia de hidrazida acidului izonicotinic se tratează cu 3 g de KBr şi 40 cm^3 de acid clorhidric (1 :1); se încălzeşte la 60° şi se tritează lent, cu agitare, pînă la decolorare.

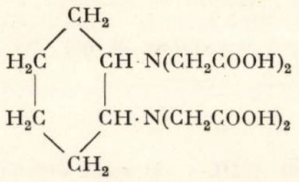
Indicatorul (indigo-carmin) se adaugă în apropierea punctului de echivalenţă.

Exemple:

Cantitatea de hidrazide	Consum de KBrO 0,1	Cantitatea de hidrazidă găsită
0,0500	14,55	0,0506 g
0,0750	21,60	0,0752 g
0,1000	28,70	0,0999 g

04—3—017

COMPEXON IV A fost examinată posibilitatea de utilizare a acidului 1,2 — diamino-ciclohexan-*N,N,N',N'*-tetraacetic pentru titrări complexometrice. Acest acid are următoarea formulă structurală :



şi a fost denumit complexon IV. O parte a sărurilor complexe ale complexonului IV sînt foarte stabile şi pot servi la executarea unor determinări, care nu pot fi realizate cu complexon III. S-au executat o serie de determinări, dintre care vom arăta cele mai importante. *Determinarea fierului şi a manganului.* Soluţia de analizat se ajustează la pH = 2, i se adaugă la fiecare volum de 200—250 ml, 3—4 picături de soluţie alcoolică de acid salicilic 2% şi se titrează fierul încet cu o soluţie de complexon IV 0,05 *m*, pînă la dispariţia coloraţiei roşie. După terminarea titrării, se adaugă la soluţie un exces de 0,3 ml soluţie de acid salicilic (în lipsa acestui exces, complexul de fier deranjează determinarea manganului), o cantitate mică de hidroxilamină, cîţiva ml trietanolamină şi o soluţie tampon de clorură de amoniu-hidroxid de amoniu, pînă la reacţie alcalină. Apoi se titrează manganul cu soluţie de complexon IV, folosind drept indicator negru eriocrom T. *Determinarea fierului pe lîngă calciu sau magneziu.* Se procedează ca mai sus, însă după titrarea fierului nu se mai adaugă trietanolamina. Aluminiu se maschează cu trietanolamină, alte metale se complexează cu cianură de potasiu.

Determinarea cuprului şi a nichelului La o soluţie slab acidă a acestor metale se adaugă un exces de soluţie 0,05 *m*, complexon IV, se alcalinizează cu o soluţie tampon şi se determină suma celor două metale prin retitrare cu o soluţie de sulfat de magneziu. Apoi se adaugă hidroxilamină, sau perhidrol şi 0,5 g cianură de potasiu şi se titrează complexonul eliberat de cupru din nou cu o soluţie de sulfat de magneziu 0,05 *m*. Fier sau aluminiu eventual prezenţi trebuie să fie mascaţi cu trietanolamină. În mod similar se poate determina fierul şi cuprul împreună, deoarece fierul poate fi determinat prin titrare indirectă cu soluţii de ioni de Mg^{2+}.

La determinarea cuprului, cobaltului şi a nichelului, se adaugă la soluţia lor slab acidă, o soluţie de complexon IV 0,05 *m* în exces. Întîi se determină suma celor trei metale prin retitrare cu o soluţie de sulfat de magneziu. Apoi se adaugă 2—4 ml perhidrol şi după o pauză de un minut cianură de potasiu. Se titrează din nou cu sulfat de magneziu şi se obţine conţinutul în cupru. După aceea se adaugă la soluţie o cantitate de conplexon III, echivalentă metalelor prezente, i se adaugă perhidrol, cianură de potasiu şi se titrează după 5 minute cu o soluţie de sulfat de magneziu. Consumul de sulfat de magneziu corespunde sumei cobaltului cu nichel, iar cobaltul se calculează din diferenţă.

Cupru, nichel, cobalt şi mangan se determină în mod similar ca la determinarea anterioară. Apoi se titrează cu o

soluţie de complexon suma celor patru elemente, se maschează cu cianură de potasiu, şi se determină conţinutul în cupru. După aceea se titrează cu o soluţie de complexon III pe de o parte cupru şi nichel, pe de altă parte cobalt şi mangan. Manganul se determină apoi după un adaos de hidroxilamină şi cianură de potasiu la 60°C direct cu o soluţie de complexon III. *Determinarea fierului pe lîngă aluminiu sau titan.* La o soluţie acidă de analizat se adaugă 15—20 ml dintr-o soluţie de fluorură de amoniu 2%, un exces mic de soluţie de complexon IV 0,05 *m*, se diluează la 200—300 ml, se adaugă un exces mic de piridină şi soluţie tampon de piridină (preparat prin amestecarea unei cantităţi de 82 ml piridină cu p.f. = 112 ... 115°C, 210 ml amoniac conc., 56 g clorură de amoniu şi completată cu apă la 1l) şi drept indicator negru eriocrom T. Soluţia verde se titrează cu o soluţie 0,05 *m* clorură de zinc pînă la violet, respectiv la roşu-brun, depinzînd de concentraţia fierului. Pe această cale se pot determina 25 mg fier lîngă 100 mg aluminiu, sau titan.

04—3—018

DOZAREA UNOR ALDEHIDE ŞI CETONE UTILIZATE IN FARMACIE Dozarea aldehidelor şi a cetonelor se bazează pe precipitarea lor cu dinitrohidrazină. În metoda gravimetrică precipitatul obţinut se usucă şi se cîntăreşte. În metoda volumetrică aldehidele şi cetonele se precipită cu exces de reactiv; se filtrează dinitrofenil-hidrazonele formate şi apoi se determină excesul de dinitrofenil-hidrazină cu o soluţie de cloramină T 0.01 *m* în mediu de acid clorhidric şi de bromură.

Modul de lucru: 1—10 mg de substanţă se dizolvă într-o cantitate mică de alcool de 96%, se adaugă 5—10 ml de soluţie de 2,4 dinitrofenil-hidrazină 0,01 *m* în HCl 2 *n* şi se lasă 12 ore la temperatura camerei. Se filtrează printr-un filtru de hîrtie, precipitatul se spală de 3 ori cu cîte 5 ml de HCl 2 *n*. Filtratul se diluează cu acelaşi volum de apă, se adaugă cca 1 g de KBr şi se titrează cu o soluţie de cloramină T 0,01 *m*, potenţiometric (electrozi platină şi soluţie saturată de calomel).

Pentru oxidarea unui mol de 2,4 dinitrofenil-hidrazină sînt necesari 2 moli de cloramină T.

Această metodă a fost aplicată la dozarea formaldehidei în prezenţa etanolului, metanolului şi a acidului formic. Metoda a fost utilizată şi pentru determinarea carvonului în oleum carvi şi a benzaldehidei în apă de migdale amare.

Dozările pot fi făcute în condiţii semimicro.

04—3—019

METODE DE VOPSIRE A AMINOACIZILOR ŞI A PEPTIDELOR S-au elaborat 2 metode de vopsire a aminoacizilor şi peptidelor, care servesc la developarea acestora pe cromatograme de hîrtie. Coloraţia variază de la un compus la altul şi depinde de asemenea şi de cantitatea substanţelor de analizat. La prima metodă, soluţia de developare poate fi preparată după următoarele 2 variante:

I-a :	I-b :
1 g izatină	1 g izatină
1,5 g acetat de zinc	1,5 g acetat de zinc
1 ml piridină	1 ml acid acetic glacial
100 ml alcool izopropilic	95 ml alcool izopropilic
	5 ml apă

Aceste soluţii formează coloranţi complet insolubili cu substanţele analizate şi excesul poate fi eliminat prin spălarea după developare. Developarea are loc fie prin încălzirea hîrtiei, trase printr-una dintre soluţiile de mai sus, timp de 30 minute la 80...85°C, fie la o şedere de 20 ore la temperatura camerei. Aminoacizii, peptonele, glucozaminele, etc, se colorează în roşu, violet sau albastru. Limita de sensibilitate: 10^{-7} — 10^{-8} g amină.

O altă soluţie de asemenea bine utilizabilă la developare constă din următoarele substanţe:

II

0,125 g 1,2 naftochinon-4-sulfonat de sodiu
0,5 g acetat de zinc
0,125 ml chinolină
10,0 ml apă
90 ml alcool butilic secundar

Cromatograma trasă prin această soluţie se usucă timp de 1 oră la temperatura camerei.

04—3—020

TITRAREA COMPLEXOMETRICĂ A IONILOR Ni^{2+} Cu^{2+} şi Co^{2+} IN MEDIUL NEAPOS Soluţiile apoase ale clorurilor de nichel, cupru şi cobalt bivalenţi se evaporă, clorurile se dizolvă în alcool metilic, se adaugă un compus care formează o sare complexă cu aceste metale, şi apoi se diluează cu benzen. Pentru formarea sărurilor complexe s-au utilizat dimetilglioximă, 8-oxichinolină, ditizon şi 1-nitroso-2-naftol.

Soluţia diluată cu benzen se titrează potenţiometric cu o soluţie de 0,1 *n* hidroxid de sodiu în metanol-benzen 1:4. Se poate lucra cu exactitate satisfăcătoare.

04—3—021

UN NOU INDICATOR A fost găsit un nou indicator pentru titrarea acizilor tari cu alcali tari. Acesta este 2,3,7-trioxi-9-fenil-6-fluoron, care are coloraţie roz în mediul alcalin şi galbenă în mediul acid.

Se întrebuinţează o soluţie de 50 mg, indicator în 5 ml 0,1 *n* hidroxid de sodiu, completată cu apă la 100 ml.

04—3—022

DETERMINAREA SULFULUI Sulful poate fi determinat prin dezagregare umedă cu ajutorul unui amestec de acid azotic şi acid percloric urmată de reducerea sulfatului la hidrogen sulfurat cu un amestec din acid iodhidric, acid fosforic-acid clorhidric. Determinarea are loc prin iodometrie.

04—3—023

DETECTAREA CANTITĂŢILOR MICI DE APĂ IN SOLVENŢI ORGANICI La un volum de probă de analizat se adaugă un volum dublu de tetraclorură de carbon şi circa 10 mg albastru de metilen uscat, solubil în apă. Prin adăugarea tetraclorurei de carbon, se micşorează solubilitatea apei în solvent. Apa se separă sub formă de picături mici, în care albastrul de metilen care pluteşte pe suprafaţa lichidului, ca un praf de culoare brună, se dizolvă, cu o coloraţie albastră închisă. Cantităţi de 0,03 mg apă pot fi încă detectate.

04—3—024

DETERMINAREA CANTITATIVĂ A ACIZILOR DINITRO-STILBEN-DISULFONIC ŞI DINITRO-DIBENZIL-DISULFONIC 2 g acid dinitrostilben-disulfonic brut, care conţine compusul dibenzilic, se dizolvă în 100 ml apă, se acidulează cu acid sulfuric 4%, se neutralizează cu carbonat de sodiu şi se completează cu apă la 200 ml. La 20 ml din această soluţie se adaugă 20 ml soluţie de permanganat de potasiu 0,1 *n* la 0°C şi apoi după 2 minute se mai adaugă 10 ml acid sulfuric 4% şi 2 g iodură de potasiu. După aceea, se titrează cu soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 *n*.

50 ml din soluţia originală se tratează apoi cu 2 g pulbere de fier şi 2 ml acid acetic pe bae de apă, timp de aproximativ 1 oră, se completează cu apă pînă la 250 ml şi se titrează cu o soluţie de nitrit de sodiu 0,05 *n*, în vederea determinării aminelor totale. Cantitatea acidului dinitro dibenzil-disulfonic, sub formă de sare disodică se obţin din diferenţa dintre amine totale şi prima titrare.

Acidul dinitrostilben-disulfonic este un produs intermediar foarte important pentru fabricarea coloranților organici și a agenților de înălbire optică.

04—3—025

ACID PEROXI-TRIFLUORACETIC CA REACTIV PENTRU GRUPA CARBONILICĂ Aldehidele și cetonele alifatice reacționează cu acidul peroxitrifluoracetic conform ecuației:

$$RCOR' + CF_3COOOH \rightarrow RCOOR + R'-COOR$$

Compușii carbonilici se tratează timp de 30 minute la 25....50°C cu un exces de soluție standard de acid peroxitrifluor-acetic în clorură de etilenă și acidul neintrat în reacție se determină pe cale iodometrică. Soluțiile standard se prepară din perhidrol și anhidridă trifluoracetică și trebuie să fie folosite în aceeași zi.

04—3—026

DETERMINAREA MICROANALITICĂ SIMULTANĂ A CARBONULUI, HIDROGENULUI ȘI AZOTULUI IN COMPUȘI ORGANICI Carbonul, hidrogenul și oxigenul se pot determina dintr-o singură cîntărire, după metoda de mai jos. Aparatul folosit constă dintr-un tub de cvarț, umplut cu CuO, Ag, Ni, Ag și din nou CuO, care este în legătură cu doi recipienți, un manometru și o pompă de vid cu ulei. Proba de analizat, în cantitate de 4 mg se introduce în tub, se acoperă cu CuO, aparatul se evacuează la o presiune de 10^{-2} mm col Hg și recipienții se răcesc cu CO_2 solid, respectiv cu aer lichid. Tubul de cvarț se încălzește timp de 5-6 minute la 900....1 000°C și apoi se lasă în repaos, timp de 15 minute pentru răcire. Se citește presiunea care corespunde presiunii azotului. Azotul se elimină din aparat cu ajutorul pompei de vid și aerul lichid, cu care este răcit unul dintre recipienți, se înlocuiește cu apă. Se citește din nou manometrul, presiunea citită corespunzînd cantității de bioxid de carbon. CO_2 se elimină prin pompă, bioxidul de carbon solid care răcește recipientul se înlocuește cu apă și presiunea, care corespunde cantității apei se citește. O calibrare empirică a aparatului este necesară.

Proporția de C:H:N într-un compus organic poate fi stabilită cu ajutorul acestui aparat, fără nici o cîntărire.

04—3—027

Macromolecule

CLEIURI Un clei cu rezistență ridicată la apă conține rășină ureoformaldehidică, 10% stabilizator-tanin vegetal, conținînd un tanin pirocatehinic de ex. gambir, quebracho, mimoza, avaram sau mirtan și un agent de întărire (care poate fi amestecat separat cu stabilizatorul și introdus înainte de utilizare).

Astfel, un amestec din 20 p tanin de quebracho, 20 p apă și 1 p $(NH_4)_2SO_4$ se adaogă la 100 p soluție apoasă de 66% rășină.

Cleiul obținut se utilizează pentru fabricarea placajului de fag, în cantitate de 160 g/m². După încleiere (1 oră la ~ 20° și 10 min la 100° și 7 kg/cm²) materialul prezintă o rezistență la forfecare în stare uscată de 27,4 kg/cm², iar după 3 ore de menținere în apă la 70°, 21,91 kg/cm². Dacă taninul este înlocuit cu făină de grîu, atunci indicii corespunzători sînt: 27,58 kg/cm² și 14,28 kg/cm².

04—4—008

CAUCIUC DE SILICON S-a propus introducerea grupelor vinilice în moleculă în proporție de 1:1350 față de siliconi. Drept catalizator de polimerizare se întrebuințează peroxizi mai puțin reactivi, de tipul diterțiar alchilici, însă poate fi folosit și peroxid de benzoil. Se formează probabil legături 1,2 propilenice, sau punți trimetilenice. Formarea rețelelor moleculare tridimensionale are loc la 140°C.

Din acest material se pot confecționa piese care constau din straturi; acestea se pot supune unei polimerizări ulterioare la 250°C.

Cauciucul de silicon poate fi întrebuințat cu succes în industria electrică.

04—4—009

GUMĂ DE ȘTERS Se propune următoarea rețetă pentru guma de șters (în părți gravimetrice):

1000 p policlorură de vinil, 1400 p dioctilftalat, 300 p dioctilazelinat și 30 p stabilizator.

04—4—010

UN NOU TIP DE PLASTIFIANT Mono și polieterii fenolilor policlorurați pot servi drept plastifianți pentru clorura de polivinil sau alte mase plastice. Acești plastifianți se obțin prin reacția unui alcool, ca de exemplu butanol, sau etilhexanol, asupra tri, tetra sau hexa- clorbenzenului. Plastifianții cei mai importanți de acest gen sînt dibutoxitetraclorbenzen, tetraclor și diclor di-2-etil-hexiloxibenzen și tributoxi-triclorbenzenul.

Acești compuși au o stabilitate și rezistență chimică mai mare decît plastifianții de tip eteric și au proprietăți ignifuge.

04—4—011

UN NOU CAUCIUC SINTETIC În anul 1958 va fi pusă în funcțiune o nouă uzină de cauciuc sintetic care va produce un nou cauciuc buna, copolimerizat la temperatura de 5°C cu ajutorul unui sistem redox, în emulsie din butadienă și stiren. Acest cauciuc va avea o duritate Defo 800, sau o viscozitate Mooney 46-58 și va fi prelucrat în industrie la fel ca și cauciucul natural, adică fără degradare termică.

În compoziția hidrocarburilor din care se sintetizează acest cauciuc, butadiena intră în proporție de aproximativ 77%. Butadiena va fi obținută după procedeul Houdry din *n* — butan, folosind drept catalizator o argilă specială, activată cu oxid de crom, peste care trece *n*—butanul la 600°C și la presiune de 0,15 at. Ca produse secundare se formează butilena și cocs, care se depune pe catalizator și care trebuie să fie eliminat prin ardere în aer, în perioada de regenerare. Prin acesta se obține în sistem căldura necesară procedeului chimic exoterm de dehidrogenare a butanului. Se lucrează cu mai multe cuptoare de reacție așezate paralel. Prin coordonarea justă a operațiilor de dehidrogenare, regenerare, evacuare, etc, procedeul poate fi executat incontinuu. Toate operațiile principale sînt telecomandate, iar ventilele acționate hidraulic. O perioadă de dehidrogenare, respectiv regenerare durează aproximativ 20 minute.

Procedeul Houdry are avantajul că nu consumă mult abur, fiindcă presiunea parțială joasă a butanului, necesar la dehidrogenare, nu se obține prin diluare cu vapori, ci prin folosirea unei presiuni joase. Se obține o butadienă brută de o concentrație de 13%, restul gazelor constă din *n*—butan netransformat, hidrocarburi izo din seria C_4 și *n*—butilenă. Din acest amestec, butadiena se obține după metoda Esso, la care fracțiunea C_4 lichefiată se extrage cu o soluție apoasă răcită de acetat de cupru-amoniu. Butadiena se dizolvă sub forma unei sări complexe pe cînd celelalte hidrocarburi C_4 nedizolvate se recirculă la dehidrogenare. Butadiena se izolează din soluție prin încălzire și se obține pură prin distilare.

Copolimerizarea are loc în vase de reacție prevăzute cu agitare la presiune de 3,5 at și la 5°C. Drept emulgator se întrebuințează dresinat, sarea unui acid rezinic transformat prin disproporționare. Sistemul redox este format din pirosulfat tetrapotasic și sulfat de fier, drept agent de oxidare se întrebuințează hidroperoxid de mentan. Vasele de polimerizare sînt prevăzute cu răcire cu amoniac lichid. La o conversie de 60%, reacția de polimerizare este întreruptă prin adăugarea unui inhibitor și monomerii netransformați care au rămas în latex se recuperează cu ajutorul vidului, respectiv prin antrenare cu abur. Latexul rezultat se stabilizează și se trimite la prelucrare.

Cauciucul sintetic se precipită din latex cu acid sulfuric şi o soluţie de clorură de sodiu. Acidul rezinic, care a servit ca emulgator rămîne în cauciuc după precipitare. Cauciucul precipitat se spală, se reduce conţinutul în apă prin extrudere pînă la 15 %, se macină şi se usucă într-un uscător tunel.

La întrebarea , dece cauciuc „rece", cînd au fost publicate recent alte procedee care dau cauciuc sintetic de mai bună calitate, se poate răspunde, că cauciucuri sintetice noi, poliizoprenice nu pot fi fabricate deocamdată rentabil industrial, deoarece lipseşte actualmente o metodă tehnică eftină pentru fabricarea izoprenului.

Noua instalaţie va avea o capacitate de 45000 t/an cauciuc sintetic, care probabil va fi dublată chiar la început.

04—4—012

MASE PLASTICE LAMINATE, ÎNTĂRITE CU FIBRE DE STICLĂ

La început industria maselor plastice laminate n-a avut la dispoziţie alte răşini termorigide, decît cele fenolformaldehidice şi ureo-formaldehidice, care necesită o presiune mare la prelucrare, la care fibrele de sticlă dau rezultate nesatisfăcătoare. Spre deosebire de acestea, răşinile poliesterice recent dezvoltate nu au nevoie deloc, sau aproape deloc de presiune la procesul de termorigidizare din care cauză ele constituie o materie primă foarte adecvată pentru acest scop.

Răşinile poliesterice folosite pentru mase laminate, au un caracter nesaturat şi sînt obţinute prin condensarea acizilor bi- sau polibazici cu alcooli bi- sau polivalenţi. Unul sau chiar amîndoi dintre partenerii de condensare trebuie să aibă legături duble olefinice în molecula lor. O astfel de răşină este de exemplu poli-etilenglicol-maleat, obţinută din etilenglicol şi acid maleic, avînd următoarea formulă :

$$HOOC.CH = CH.CO.O.CH_2CH_2.O.CO.CH =$$

$$= CH-CO.O.CH_2.CH_2....CH_2OH;$$

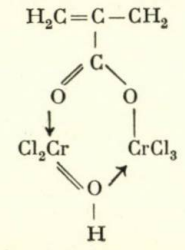
Acesta este un lichid vîscos, care prin formarea unei reţele tridimensionale se transformă cu ajutorul unui catalizator şi a unui agent, care formează punţi de legare între catenele liniare de poliester, într-un produs macromolecular infuzibil. Drept catalizator se întrebuinţează de obicei peroxid de benzoil, hidroperoxid de terţiar butil, sau peroxid de metiletil-cetonă, cu un accelerator ca de exemplu naftenat de cobalt. Un adaos de stiren serveşte la formarea reţelei tridimensionale. În cîteva minute la 115°C masa devine complet termorigidă.

Pe lîngă poliesterii nesaturaţi au fost obţinute rezultate foarte bune la folosirea răşinilor epoxilice şi furanice. Au fost, de asemenea, dezvoltate tipuri noi de răşini fenol-formaldehidice, care se întăresc la presiune joasă. Acestea au avantajul că sînt ieftine şi au o rezistenţă mai mare la cald, decît răşinile poliesterice nesaturate.

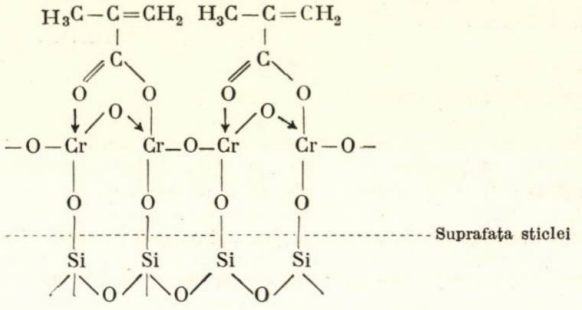
Răşinile siliconice nu sînt utilizate pentru mase laminate decît în cazuri speciale, din cauza preţului foarte ridicat.

Problema fundamentală a fabricării maselor laminate cu fibre de sticlă, este obţinerea unei adeziuni maxime între fibră şi răşină. Cu cît mai slabă este legătura între răşină şi fibră, cu atît mai puţin va fi repartizată tensiunea între fibră şi răşină şi cu atît mai redusă va fi rezistenţa mecanică a masei. Pe cînd fibrele celulozice se impregnează uşor cu răşină, din cauza structurei lor poroase, fibra de sticlă netedă nu oferă nici o posibilitate mecanică de adeziune, decît după un tratament specific care face posibilă formarea unei legături chimice între sticlă şi răşină.

Suprafaţa sticlei, din cauza grupelor electronegative, adsoarbe energic compuşi catinoactivi. Cercetările au arătat că dacă la apretarea fibrelor de sticlă se întrebuinţează un compus organic care pe de o parte poate fi copolimerizat în răşină, pe de altă parte conţine o grupă care poate reacţiona cu atomii de oxigen, sau de siliciu pe suprafaţa sticlei, atunci se poate obţine o legătură foarte rezistentă între cei doi ingredienţi. Un compus de acest gen este sarea complexă clorura metacrilato cromică, avînd probabil următoarea compoziţie :



Legătura între aceste corpuri şi grupele ≡ Si—OH pe suprafaţa sticlei poate fi imaginată în felul următor :



Rezultate mai bune au fost obţinute cu compuşi siliconici adecvaţi, care pot fi aplicaţi pe suprafaţa fibrei, fie în faza de vapori, fie în solvenţi organici, ca de exemplu triclorsilan de vinil. Compoziţia chimică a compuşilor din comerţ care se folosesc pentru acest scop, nu este exact cunoscută, se crede însă că aceştia conţin siloxanoli şi siloxanolaţi nesaturaţi, parţial polimerizaţi. Pînă în prezent nu s-a putut găsi un compus universal, pentru toate felurile de răşini folosite pentru mase laminate.

Eficacitatea agentului, care face posibilă adeziunea răşinei pe fibra de sticlă, poate fi apreciată pe baza rezistenţei la umiditate a masi laminate. Rezistenţa la tracţiune a maselor laminate variază între 140—850 kg/cm². Rigiditatea structurală a maselor laminate nu atinge însă pe cea a materialelor de construcţie metalice. Modulul de elasticitate în general nu depinde de compoziţia sticlei folosite, totuşi recent au fost obţinute mase laminate cu modul de elasticitate dublat, prin folosirea fibrelor, obţinute dintr-o sticlă cu un conţinut redus în siliciu, cu un conţinut relativ ridicat de oxid de beriliu şi zirconiu şi alţi oxizi ai metalelor pămînturilor rare. Fabricarea unei astfel de sticle însă prezintă dificultăţi tehnice.

Masele plastice laminate sînt încă prea puţin folosite în industria chimică, drept material de construcţie, probabil şi din cauza lipsei de experienţă. Răşinele poliesterice sînt în general mai puţin rezistente la alcali sau acizi concentraţi. Proprietăţi mai bune au răşinile epoxilice şi se crede că răşinile fenol-formaldehidice speciale şi răşinile furfurolice vor avea un rol mai important ca material de construcţie în industria chimică. În ceea ce priveşte sticla întrebuinţată, compoziţiile care conţin cantităţi mai mici de alcali şi mai mult B_2O_3, Al_2O_3 şi CaO sînt foarte rezistente la apă, la *p*H neutru însă nu rezistă la acizi. Sticlele cu sodiu-calciu rezistă mai bine la acizi, iar sticlele de borosilicat au în general proprietăţi foarte bune.

Este evident că folosirea maselor plastice laminate are perspective interesante şi în industria casnică, însă aci mai este nevoie de cercetări multe, pentru a putea avea date suficiente asupra rezistenţei chimice. 04—4—013

UN NOU PROCEDEU DE OBŢINERE A CLORURII DE VINIL

Se obţine clorură de vinil prin tratarea acetilenei cu NH_4Cl cel mai bine în raportul 2 : 1 pînă la 5 :1 la 250-500 mai bine la 350°C, în prezenţa unui catalizator (vapori de Hg, $HgCl_2$ sau $BaCl_2$ sau amestecuri ale acestora pe cărbune activ

cloruri de Bi,Pb, Mg, V,Al, Zn, Fe), la care se formează amoniac. Un amestec din părţi egale de acetilenă şi N_2 se trece peste Hg încălzit la 220°C, apoi peste NH_4Cl solid încălzit la 334°C şi amestecul gazos obţinut peste cărbune activ încălzit la 315°C. Grad de conversie a NH_4Cl faţă de clorură de vinil = 33 %.

04—4—014

Agrochimie

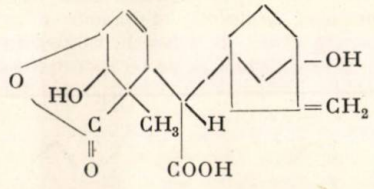
AMINE ALIFATICE CONTRA AGLOMERĂRII INGRĂŞĂMINTELOR Prin granularea îngrăşămintelor se poate împiedica în cea mai mare parte aglomerarea îngrăşămintelor. La îngrăşămintele mixte însă, de tip 12-12-12 (conţinînd cîte 12 % azot, fosfor şi potasiu) nici granularea nu a dat rezultatul dorit. De aceea, granulele sînt acoperite cu un praf de minereu, care însă trebuie să fie adăugat în cantităţi relativ mari.

Prin utilizarea aminelor alifatice superioare din seria C_{16}—C_{18}, în cantităţi minime (cca 45 g/tonă îngrăşămînt), s-a putut elimina complet aglomerarea. Amina se întrebuinţează dizolvată într-un solvent organic, în amestec cu o substanţă inertă.

Se crede că amina superioară învelește granula de îngrăşămînt cu o peliculă hidrofobă, care împiedică absorbţia de apă. Probabil amina se leagă direct, formînd un fosfat de amină, orientînd grupele hidrofobe organice spre exterior.

04—7—007

ACID GIBERILIC Acidul giberilic şi alte substanţe similare sînt produse de microorganismul *Gibberella fujicuroi*. Pînă în prezent au fost identificate : giberilin A_1, C_{19} $H_{24}O_6$; giberilin A_2, $C_{19}H_{26}O_6$ şi giberilin A_3, sau acid giberilic, $C_{19}H_{22}O_9$. Acesta din urmă are următoarea formulă structurală :



Aces t compus are 8 atomi de carbon asimetric în moleculă, ceea ce înseamnă că există peste 250 izomeri optici.

Plantele tratate cu compuşi giberilinici în concentraţii de numai 1-50 părţi la milion, arată o creştere liniară extraordinară, înălţimea plantelor poate să se dubleze sau chiar să se tripleze într-un interval de 3-4 săptămîni. Împreună cu această creştere liniară, creşte şi greutatea plantelor stropite cu 30-40%.

În prezent acidul giberilic se obţine în instalaţii pilot, prin fermentare, care durează 3-18 zile. Se pare că extracte din grîu, fasole, etc, dau produse cu efecte similare. Încercările sînt în curs pentru a putea cunoaşte mai bine efectul acestor substanţe.

04—7—008

Biochimie şi medicamente

INSULINA CRISTALIZATĂ Insulina pură, sub formă de cristale bine dezvoltate romboidale se poate obţine din soluţii apoase, la punctul izoelectric în prezenţa ionilor de halogen de o concentraţie molară de 0,2. Ionii de halogen se adaugă sub formă de halogenură de metal alcalin, de amoniac sau de metal alcalino-teros.

Modul de lucru este următor : se dizolvă 0,5 g insulină, obţinută din pancreas de vită, în 50 g soluţie de acid clorhidric 0,02 *n*, se adaugă 25 g dintr-o soluţie apoasă de iodură de potasiu, care conţine 27 g K^+/l şi 25 g dintr-o soluţie tampon conţinînd 0,4 g clorură de zinc şi 10 % acid citric sub formă de sare de sodiu. După diluare cu apă la 100 ml şi ajustarea *p*H-ului la 5,7 — 6,0 începe cristalizarea insulinei, care este desăvîrşită în 2 zile.

04—5—026

ACŢIUNEA ANALGEZICĂ A VITAMINEI C S-a constatat că prin administrarea dozelor foarte mari de vitamina C (4—6 g pe zi), durerile cauzate de poliartrită sau de boli spasmatice dispar surprinzător de repede.

04—5—027

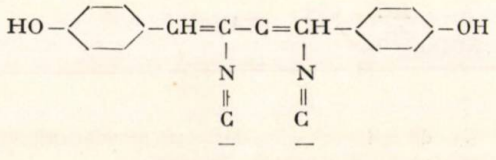
UN NOU ANTAGONIST AL INSULINEI S-a găsit în fracţia α-globulinică a proteinelor din plasma de sînge, o nouă substanţă proteinică, care este un antagonist al insulinei. Această substanţă are o greutate moleculară mare, este distrusă prin acţiunea căldurii şi este destul de rezistentă contra degradării cu tripsină. Nu se cunoaşte în prezent nici originea, nici modul de acţiune, nici compoziţia acestei substanţe.

04—5—028

CONSTITUŢIA CHIMICĂ A SUBSTANŢEI ANTIBIOTICE, XANTOCILINA Xantocilina a fost obţinută dintr-un soi de *Penicillium notatum* şi se fabrică pe scară semi-industrială într-o fabrică de medicamente la Dresda. Această substanţă antibiotică este folosită pentru tratament local şi are avantajul că microorganismele nu devin rezistente faţă de ea.

Xantocilina are formula brută $C_{18}H_{12}O_2N_2$, are culoare galbenă şi este solubilă în alcool.

Pe baza cercetărilor s-a stabilit că xantocilina este 1,4-di-*p*-oxifenil-2,3-di-izonitrilo-1,3-butadienă, avînd următoarea formulă structualră :



Justeţea acestei formule a fost dovedită între altele cu ajutorul spectroscopiei în infraroşu.

04—5—029

PREPARAREA UNUI DERIVAT HIDROSOLUBIL A BIS-(2-CLORETIL)NAFTILAMINEI Autorul descrie prepararea unui derivat sulfonat hidrosolubil ca sare sodică, a bis-(-2-cloretil)-naftilaminei, substanţă care are o largă aplicare în terapia anticanceroasă, dar a cărei administrare parenterală este posibilă numai în suspensie uleioasă.

Sînt expuse unele date referitoare la hidroliza acestui derivat sulfuric la 37°C.

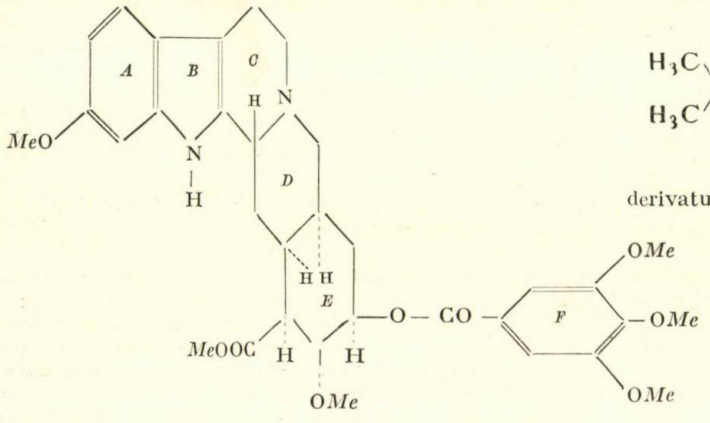
04—5—030

SINTEZA RESERPINEI Sinteza reserpinei, alcaloidul ce capătă în prezent o aplicare crescîndă, nu numai ca hipotensiv, dar şi ca sedativ în tratamentul maladiilor de natură nervoasă, a fost efectuată recent în S.U.A. de către prof. B. Woodward şi colaboratori numai la un an după stabilirea formulei de structură.

Pînă acum, după cum este cunoscut, alcaloidul se obţinea din rădăcinile diverselor specii de Rauwolfia, prin diverse metode de extracţie.

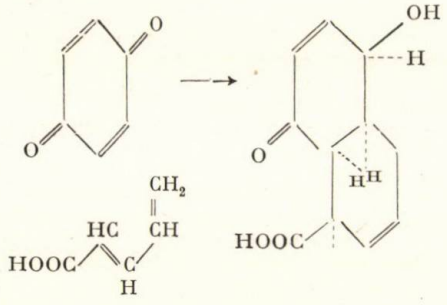
După cercetări amănunţite degradative şi analitice un grup de cercetători elveţieni a propus în 1955 formula de structură a acestui alcaloid, stabilind existenţa grupării galoil prin hidroliză, a grupărilor hidroxilice şi a atomilor de

azot prin spectrografie în infraroşu, a ciclurilor *A* şi *B* prin degradare oxidativă, etc.



Cercetările efectuate în laborator au arătat, că partea cea mai complicată a moleculei reserpinei este reprezentată de ciclul *E*. Această sinteză poate fi schematizată în următoarele 6 faze :

I. Condensare Diels-Alder a *p*-benzochinonei cu acidul vinilacrilic. În această primă fază se obţin poziţiile adecvate a 3 din cei 5 atomi de hidrogen din ciclul *E* al reserpinei.



II. O serie de reduceri şi oxidări, care permit completarea orientării celor 5 atomi de hidrogen.

III. Ciclul *D* este modificat de aşa manieră, încît să poată fi rupt şi combinat cu cealaltă parte a moleculei reserpinei.

IV. După reacţia cu 6-metoxitriptamina, se formează un nou ciclu *D* de 6 atomi.

V. Ciclul *C* este închis şi astfel este adăugat hidrogenul la al 6-lea atom de carbon asimetric din molecula reserpinei. În acest fel se obţine izoreserpina sau acidul 3-izorezerpic, care se deosebeşte de reserpină prin aceea că hidrogenul se găseşte în partea posterioară a moleculei.

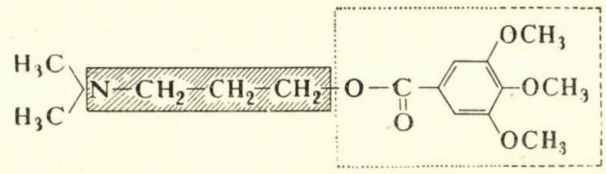
VI. Trecerea hidrogenului din partea posterioară în partea anterioară a moleculei duce la obţinerea reserpinei.

Prepararea de compuşi noi, analogi ai reserpinei

Din cercetările făcute a rezultat următoarea concluzie : activitatea sedativă a reserpinei este localizată într-o porţiune mică a moleculei, ceea ce permite atacarea problemei de „a croi pe măsură" compuşi sintetici model, avînd activitatea reserpinei, dar care să nu prezinte efecte secundare.

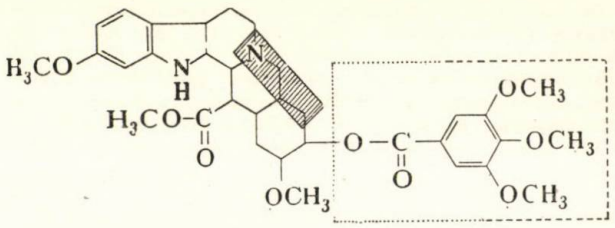
Autorii pleacă de la observaţia că porţiunea esterică trimetilbenzoică din molecula reserpinei, este esenţială pentru efectul farmacologic ; dar dintre cei cîţiva alcaloizi ce posedă această structură de bază esenţială numai reserpina are acest gen de activitate. Se pare că această structură nu-i este însă suficientă. Plecînd de la cunoaşterea altor compuşi cu azot farmacologic activi, s-au sintetizat esteri trimetoxibenzoici, care posedă un atom de azot, separat de atomul electronegativ prin doi sau trei atomi de carbon.

Au fost preparaţi o serie de compuşi, începînd cu derivatul aminoetil şi terminînd cu derivatul ciclohexanic. Astfel



derivatul terţiar — esterul aminopropil al acidului trimetoxibenzoic — are o activitate importantă (1/3 din aceea a reserpinei). Esterul primar corespunzător este inactiv ca şi esterul aminoetil terţiar. În acest fel autorii au arătat că oxigenul şi azotul trebuie să fie separaţi prin 3 atomi de carbon, iar azotul să fie terţiar, pentru a se obţine compuşi activi.

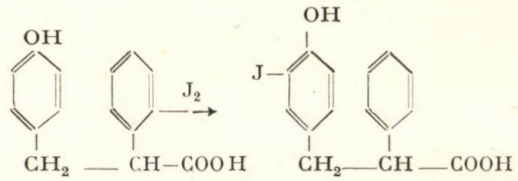
Următorul pas în cercetări este încorporarea acestor două aspecte în derivaţii ciclohexanici.



04—5—031

ÎMBUNĂTĂŢIREA METODEI DE PREPARARE INDUSTRIALĂ A BILITRASTULUI Producţia de bilitrast se face după regulamentul de fabricaţie întocmit de VNIHFI.

Ultima fază din acest regulament — iodurarea acidului β-(4-oxifenil)-α-fenil-propionic mergea nesatisfăcător în industrii, randamentul ajungînd pînă la 42 % şi era nevoie şi de recuperarea iodului.



În 1955 s-a introdus o metodă nouă, care constă în iodurare cu iod în stare născîndă, obţinut din iodură de potasiu şi apă oxigenată. Acidul iodhidric ce se formează din reacţia cu acidul β-(4-oxifenil)-α-fenilpropionic este şi el oxidat de H_2O_2 la iod. În acest fel randamentele au fost urcate la 85 — 90 % şi nu mai este necesară recuperarea iodului.

04—5—032

SUBSTANŢE ANTIBIOTICE ÎN TERAPIE ŞI TEHNICĂ Descoperirea sulfamidelor şi apoi a substanţelor antibiotice a deschis o eră nouă în medicina curativă. De la descoperirea penicilinei au fost izolate şi examinate mai mult de 3 500 substanţe antibiotice dintre care însă numai 20 sînt întrebuinţate în mod practic în terapie. Cu ajutoul lor se pot combate cu succes peste 100 diverse boli infecţioase. Cele mai importante substanţe antibiotice fabricate pe scară industrială sînt : penicilina, tirotricina, streptomicina, bacitracina, cloramfenicolul (cloromicetina), polimixina, clortetraciclina, (aureomicina), oxitetraciclina (teramicina), tetraciclina, fumigilina (fugilina) neomicina, viomicina, carbomicina (magnomicina) şi eritromicina.

Penicilina a fost descoperită în anul 1928 şi a fost fabricată pe scară industrială abia în anul 1943. Ea este eficace contra aproximativ 25 microorganisme patogene. Există peste 50

feluri de penicilină, dintre care numai 5 se întrebuinţează în terapie. Penicilinele cele mai mult întrebuinţate sînt actualmente penicilina G (benzilpenicilină) şi sărurile penicilinei G cu procainã.

Tirotricina este un ameste din gramicidină şi tirocidină şi este adecvată la combaterea bacteriilor gram-pozitive în tratament local.

Streptomicina este eficace în special contra microorganismelor gram-negative şi acido-rezistente, care sînt rezistente contra penicilinei şi este întrebuinţată mai ales contra tuberculozei fie ca atare, fie sub formă de dihidrostreptomicină.

Bacitracina are un efect similar penicilinei, este însă mai toxică. Din acest motiv această substanţă antibiotică se administrează mai ales pe cale bucală, sau sub formă de alifii şi nu prin injecţii.

Cloramfenicolul este eficace contra mai mult de 60 microorganisme patogene şi se întrebuinţează mai ales la febra tifoidă şi la boli similare.

Polimixina constă din 5 compuşi individulali de caracter polipeptidic, denumiţi polixina A, B, C, D, şi E. Cele mai mult folosite sînt polimixina B şi E, din cauza toxicităţii lor reduse. Polimixina se întrebuinţează mai ales contra microorganismelor gram-negativ.

Clortetraciclina, oxitetraciclina şi tetraciclina au compoziţie chimică similară, care sînt eficace contra unei serii întregi de microorganisme, ca de exemplu trahoma, peritonita, infecţiile căilor urinare, otita, mastoidita, pneumonia, infecţii ginecologice, bruceloză si dezinteria cauzată de amoebe. Oxitetraciclina are şi un efect anumit asupra tuberculozei.

Fumagilina are un efect specific contra dezinteriei amoebiane.

Neomicina, atacă majoritatea microorganismelor, însă din cauza toxicităţii foarte mari nu se administrează decît oral, sau local, fiindcă la acest mod de tratament ea nu se resoarbe.

Viomicina se întrebuinţează, ca adaos la alte substanţe antibiotice în tratamentul tuberculozei.

Carbomicina are efect similar penicilinei şi poate fi folosită contra soiurilor rezistente la penicilină.

Eritromicina este de asemenea similară penicilinei şi se întrebuinţează la fel ca şi carbomicina.

În afară de aceste substanţe antibiotice obţinute pe scară industrială trebuie să fie menţionată nistatina (micostatina), antimicina şi fulvomicina, care servesc la combaterea ciupercilor patogene, substanţe antibiotice cancerostatice, cum sînt puromicina, sarcomicina, carcinofilina şi actinomicina (sanamicina), precum şi cicloserina descoperită în anul 1955, care este eficace contra tuberculozei şi a mai multor microorganisme patogene.

Dintre substanţele antibiotice cea mai importantă este şi azi penicilina, urmată apoi de streptomicină şi de tetraciclinele. Urmează apoi cloramfenicolul şi eritromicina, pe cînd celelalte substanţe antibiotice sînt folosite în cantităţi mult mai reduse numai pentru indicaţii speciale.

Prin folosirea substanţelor antibiotice, mortalitatea a fost în foarte multe boli esenţial redusă, iar în multe cazuri chiar complet eliminată. Totuşi cercetările sînt continuate în cea mai mare parte a globului, în scopul găsirii unor substanţe capabile de a combate infecţiile virotice (gripa, pojarul, orelion, encefalita, poliomielita) şi protozoare precum şi tumorile.

Pe lîngă folosirea lor ca medicament, substanţele antibiotice au găsit o folosire foarte importantă ca adaos la hrana animalelor domestice în creştere. Prin adăugarea unor cantităţi mici de substanţe antibiotice, ca de exemplu procain-penicilină, oxitetraciclină, clortetraciclină, bacitracină şi streptomicină, de multe ori împreună cu vitamina B_{12}, la hrana animalelor, acestea cresc mai viguros şi utilizează cu un randament mai bun hrana. Adaosul de substanţe antibiotice variază între 5 — 15 mg pe kg hrană. La creşterea porcinelor s-a putut observa un surplus de 10 — 15% şi o valorificare mai bună a hranei, care se cifrează la 10 — 12%. La păsări s-a putut obţine o creştere de greutate de 15 — 20%. Se crede că folosirea substanţelor antibiotice înseamnă o revoluţie în creşterea animalelor şi în viitorul apropiat însemnătatea acestei metode va deveni şi mai mare în vederea aprovizionării lumii cu alimente. Actualmente aproximativ 1/3 din substanţele antibiotice fabricate în S.U.A. este folosită ca adaos la hrana animalelor.

La om s-a putut constata că printr-un adaos de oxitetraciclină, valorificarea substanţelor proteinice din hrană este mult îmbunătăţită. Rămîne de văzut, dacă un adaos permanent de substanţe antibiotice la copii va deveni important din punct de vedere practic.

Nu mai puţin importantă este cea mai nouă folosire a substanţelor antibiotice în combaterea bolilor plantelor. Pe baza rezultatelor obţinute pînă în prezent, s-a putut calcula, că prin folosirea substanţelor antibiotice s-ar putea dubla recolta pe hectar în agricultură. Preţul prea ridicat al substanţelor antibiotice este însă încă prohibitiv, din care motiv acestea nu se întrebuinţează actualmente decît în cazuri speciale. Contra bolilor plantelor, cauzate de bacterii se poate folosi cu succes streptomicină, penicilină şi oxitetraciclină. Oxitetraciclina folosită în cantităţi mici accelerează încolţirea şi creşterea unor plante cultivate, într-o măsură foarte mare. Dar şi unele boli virotice, ca de exemplu necroza tutunului poate fi combătută cu succes cu ajutorul streptomicinei în combinaţie cu oxitetraciclina. Contra bolilor tutunului pot fi folosite de asemenea şi polimixină şi bacitracină. Substanţele antibiotice se întrebuinţează în soluţii apoase, care sînt stabile şi care pot fi amestecate cu substanţele insecto-fungicide. Unele substanţe antibiotice au proprietăţi sistemice fiind răspîndite prin suc în întreaga plantă, care este apărată prin prezenţa lor de dăunători şi microorganisme.

Substanţele antibiotice au fost încercate de asemenea ca agenţi de conservare a alimentelor. Astfel, dacă a fost injectată o anumită cantitate de substanţă antibiotică în animal înainte de sacrificare, carnea poate fi păstrată cu cîteva zile mai mult în condiţii tropice. Peştele poate fi conservat în condiţii bune timp de 7 — 10 zile, dacă ghiaţa folosită la conservare conţine cantităţi minime de substanţe antibiotice. La creşterea peştilor, substanţele antibiotice pot servi la combaterea bolilor. Nu se ştie încă dacă şi în ce măsură substanţele antibiotice vor fi folosite în industria alimentară ca agenţi de conservare.

În încercări biologice şi medicinale se întrebuinţează foarte des compuşi antibiotici marcaţi cu ^{14}C radioactiv. Se crede că în viitor substanţele antibiotice vor deveni importante pentru industria cosmetică, ca adaosuri la alifii în vederea prevenirii infecţiilor locale, precum şi ca dezodoranţi şi ca adaosuri la săpunuri antiseptice. Folosirea lor ca agenţi antiseptici în industria chimică şi a fibrelor naturale şi sintetice este problematică, dar posibilă.

Polimixina, clortetraciclina şi oxitetraciclina sînt folosite în industria fermentativă, la fabricarea berei şi a altor băuturi alcoolice, precum şi la fabricarea drojdiei, contra microorganismelor dăunătoare, care produc acid lactic, sau alte substanţe care dau un gust neplăcut produsului finit.

Folosirea substanţelor antibiotice în industrie este încă la început, însă are perspective frumoase şi variate.

04—5—033

O NOUĂ SINTEZĂ A CLORAMFENICOLULUI

Prin adiţionarea hipobromitului de metil la eterul metilic al alcoolului cinamilic trans, s-a obţinut eritro-1-fenil-2-brom-1,3-dimetoxipropan. Acesta se transformă prin aminoliză şi printr-un rearanjament Walden în treo-1-fenil-2-amino-1,3-dimetoxipropan.

Configuraţia treo a acestui compus a fost dovedită prin transformarea unei probe autentice de treo-1-fenil-2-acetamino-1,3-dioxipropan în treo-1-fenil-2-acetamino-1,3-dimetoxipropan cu ajutorul iodurei de metil şi a oxidului de argint.

Prin nitrarea, dezacetilarea şi demetilarea treo-1-fenil-2-acetamino-1,3-dimetoxipropanului s-a obţinut treo-1-*p*-nitrofenil-2-amino-1,3-dioxipropan. Acesta a fost scindat cu ajutorul acidului dibenzil tartric în antipozi optici respectivi. Compusul pur L (+) a fost demetilat cu ajutorul acidului bromhidric în compusul dioxi, care apoi a fost transformat prin dicloracetilare cu esterul 1,1-dicloracetil acetic şi esterul 1,1-3,3-tetracloracetil acetic, în cloramfenicol.

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Evoluţia industriei chimice în U.R.S.S.

Creşterea producţiei industriei chimice de bază din U.R.S.S. a marcat în cele de al cincilea plan cincinal un ritm neîntîlnit la nici una din ţările capitaliste care dispun de o industrie chimică cu vechi tradiţii. Astfel, în timp ce în S.U.A. producţia de acid sulfuric a crescut în perioada 1950—1955 cu 8%, în Anglia cu 15%, în Franţa cu 20% iar în R. F. Germană cu 31%, în Uniunea Sovietică, în aceeaşi perioadă creşterea producţiei de acid sulfuric a fost de 75,5%.

Indici asemănători de creştere au marcat şi celelalte produse ale industriei chimice de bază din U.R.S.S., aşa cum rezultă din tabela de mai jos în care se indică producţia din anul 1955 raportată la cea din anul 1950:

— superfosfat şi alte îngrăşăminte fosfatice . . 166,1%
— făină de fosforite . . . 157%
— carbonat de sodiu . . 188%
— D.D.T. şi hexacloran . 550%

Este interesant de remarcat faptul că sporul de producţie realizat în cursul celui de al cincilea plan cincinal nu s-a obţinut numai prin construirea de noi unităţi, ci şi prin mărirea capacităţii de producţie a uzinelor existente, care au contribuit la realizarea creşterii producţiei în perioada 1950—1955, în următoarele proporţii:

64% din creşterea producţiei de acid sulfuric;

73,5% din creşterea producţiei de superfosfat;

100% din creşterea producţiei de făină de fosforite;

33,4% din creşterea producţiei de carbonat de sodiu.

Această cale, deosebit de economică, a putut fi posibilă numai printr-o raţională folosire a indicilor de utilizare a utilajelor, prin introducerea de noi utilaje de mare productivitate precum şi prin introducerea de mecanizări şi automatizări în instalaţiile în care volumul materialelor ce trebuie manipulate este mare.

Printr-o studiere amănunţită a proceselor tehnologice şi prin îmbunătăţirea condiţiilor de întreţinere a utilajelor, indicii de utilizare ai acestora sînt în unele ramuri ale industriei chimice de bază din U.R.S.S. mult mai mari decît în alte ţări.

Astfel indicele de utilizare al cuptoarelor pentru prăjirea piritei este de două ori mai mare în U.R.S.S. decît în străinătate, iar cel de utilizare a turnurilor intensive din industria acidului sulfuric este de asemenea dublu.

*

În cel de al şaselea plan cincinal, industria chimică va cunoaşte în U.R.S.S. o şi mai mare dezvoltare. Astfel în anul 1960 se va produce în raport cu anul 1955:

— acid sulfuric 178%
— superfosfat şi alte îngrăşăminte fosfatice 205%
— făină de fosforite 200%
— carbonat de sodiu . . . 162%
— D.D.T. şi hexacloran . 295%

Dublarea producţiei de îngrăşăminte fosfatice pînă în anul 1960 reprezintă o creştere mai mare decît aceea care a avut loc în primele cinci cincinale luate împreună. În paralel cu această sporire spectaculoasă în tonaj, se va mări de asemenea şi numărul sortimentelor de îngrăşăminte concentrate şi complexe extinzîndu-se fabricaţia la superfosfatul dublu, amonfos, superfosfatul amonizat, fosfatul precipitat precum şi la termofosfaţii concentraţi.

În baza experienţei cîştigate pînă acum, creşterea producţiei va fi asigurată în cel de al şaselea plan cincinal în mare măsură de către uzinele care prin măriri de capacitate şi prin folosirea unei tehnicităţi mai înalte vor asigura următorul procent din sporul de producţie planificat:

51% din creşterea producţiei de acid sulfuric;

51% din creşterea producţiei de îngrăşăminte fosfatice;

70,4% din creşterea producţiei de făină de fosforite;

53,5% din creşterea producţiei de carbonat de sodiu;

50% din creşterea producţiei de D.D.T. şi hexacloran.

*

Producţia de cărbune a U.R.S.S. a atins în anul 1956, 430 milioane tone, ceea ce reprezintă un spor de 40 milioane tone faţă de anul 1955. În anul 1960, producţia de cărbune a Uniunii Sovietice va atinge 600 milioane tone anual.

*

Noi utilizări ale energiei nucleare în U.R.S.S.

La şantierele navale de la Leningrad se află în curs de construcţie primul vas spărgător de ghiaţă care va funcţiona cu combustibil nuclear. Dar energia nucleară tinde să fie folosită nu numai pentru transportul maritim ci şi pentru cel terestru şi aerian.

Recent, tehnicienii sovietici au pus la punct proiectul unei locomotive atomice care va dispune de o putere de 8 000 CP; această locomotivă va cîntări aproximativ 300 t şi va consuma mai puţin de 15 g combustibil nuclear pentru 1 000 km.

Locomotivele atomice vor circula pe căi ferate speciale cu un ecartament de 3—4,5 m şi vor remorca vagoane de cîte 1 000 t capacitate. În acest mod, transporturile terestre vor lua proporţiile celor navale.

*

Primele zboruri cu avioane dotate cu reactoare atomice au avut loc în Uniunea Sovietică. Avioanele atomice ce se vor construi în U.R.S.S. vor avea dimensiuni uriaşe. Greutatea unui asemenea aparat va atinge 1 000 t, suprafaţa aripilor 5 000 m², anvergura 200 m iar lungimea fuselajului 70 m. Un asemenea avion care cu 400 g de combustibil nuclear va putea face de mai multe ori înconjurul pămîntului, va dispune de un motor cu o putere de 30 000—90 000 CP şi va putea transporta aproximativ 1 000 persoane şi peste 100 t de materiale.

*

Industria de automobile sovietică nu a rămas în urma celei aeronautice sau feroviare în ceea ce priveşte folosirea energiei nucleare. Camioanele atomice sovietice vor putea remorca 4 sau 5 remorci de cîte 15—20 t fiecare, iar în prezent se lucrează la proiectarea unor automobile mici care să folosească energia nucleară drept combustibil. În acest scop cercetătorii sovietici au ajuns la concluzia că pilele cu stronţiu nu sînt corespunzătoare şi se fac investigaţii în vederea punerii la punct a altor tipuri de baterii atomice cu grafit sau cu plumb.

*

Construirea unor centrale atomoelectrice în Cehoslovacia

Anul acesta va începe construirea primei centrale atomo-electrice care va avea o putere de 150 000 kW. Această centrală care va fi dată în exploatare la sfîrşitul anului 1960 în Slovacia va da posibilitatea să se economisească anual aproximativ un milion tone de cărbune brun.

Pe baza experienţei ce se va acumula la construirea acestei prime centrale, se vor mai construi în anii viitori şi altele în Moravia şi Slovacia, unde resursele existente nu pot acoperi consumul de energie electrică.

Toate aceste instalaţii se vor face cu ajutorul Uniunii Sovietice, care a oferit Cehoslovaciei experienţa savanţilor şi tehnicienilor ei, proiectele diferitelor instalaţii precum şi unele instalaţii complete necesare primei centrale atomoelectrice.

*

Creşterea producţiei de cărbune în R.P. Chineză

În anul 1956 producţia de cărbune a atins în R.P. Chineză 80 500 000 t, ceea ce reprezintă un spor de 12% faţă de pro-

ducția din anul 1955. Pentru realizarea acestei creșteri de producție, în cursul anului 1956 s-au pus în exploatare 24 noi mine, care ele singure au avut în anul trecut o producție de 7 730 000 t.

***

Evoluția producției de agenți de spălare în Finlanda

În perioada 1953—1955 producția de săpun și de detergenți a evoluat în Finlanda, în t/an, după cum urmează :

Producția totală	1953	1954	1055
Săpun de menaj	7 100	6 621	7 324
Săpun de toaletă	690	940	902
Pulberi de spălare	5 500	8 780	9 132
Agenți de spălare sintetici :			
— pulberi . .	200	650	2 300
— paste . . .	1 750	1 550	1 800

***

Evoluția producției de fibre în Italia

Producția de fibre artificiale în Italia a marcat în anul 1956 o ușoară creștere față de anul 1954, în anul 1955 nivelul producției fiind inferior anului precedent. Această situație nu s-a reflectat și asupra producției de fibre sintetice care se află într-o continuă creștere. În tabela de mai jos se indică producția în tone pentru primul semestru al fiecărui an.

Producția	1954 sem.I	1955 sem. I	1956 sem. I
Fibre celulozice	70 002	64 552	76 779
Fibre sintetice .	3 543	3 837	5 197
din care :			
— poliamidice	1 556	2 107	3 290
— polivinilice .		445	415

***

Noi unități

În Norvegia se construiește o nouă instalație pentru fabricarea carburii de calciu cu o capacitate de producție de 25 000 t/an. Din producția acestei instalații circa 10 000 t vor fi utilizate în consum intern, restul constituind un disponibil pentru export. Odată cu mărirea producției de carbură de calciu, actualele instalații pentru obținerea policlorurii de vinil își măresc capacitatea de la 2 500 la 5 000 t/an.

— La Ragusa, în Sicilia, se construiește o uzină pentru fabricarea polietilenei, cu o capacitate de producție anuală de 5 000 t. Materia primă va fi obținută de la o instalație alăturată de cracarea petrolului.

— O nouă uzină de cauciuc sintetic cu o capacitate de 10 000 t/an se construiește în Anglia. Costul acestei uzini este evaluat la patru milioane lire.

— În Mexic se construiește o instalație pentru electroliza clorurii de sodiu, cu o capacitate anuală de producție de 8 000 t hidroxid de sodiu și 7 000 t clor ; de asemenea se construiește o instalație de D.D.T. cu o capacitate de producție de 4 500 t/an. Costul ambelor instalații este evaluat la patru milioane dolari.

— O uzină de amoniac cu o capacitate de producție de 200 t/zi se află în curs de construcție în Canada. Costul acestii uzine este apreciat la opt milioane dolari.

— În S.U.A. se construiește o fabrică de fibre nylon cu o capacitate de producție de 18 000 t/an precum și o fabrică de orlon de aceeași capacitate.

***

Dezvoltarea industriei chimice în Mexic

Industria chimică mexicană a crescut în perioada 1940—1944 cu 243 %, în timp ce indicele mediu de creștere al întregii producții industriale în aceeași perioadă a fost 159 %. În anul 1946, industria chimică a ocupat locul al doilea printre industriile din Mexic din punct de vedere al numărului de lucrători utilizați și locul al treilea din punct de vedere al investițiilor.

Cu toate acestea resursele naturale de sare, de săruri de calciu și magneziu precum și cele petrolifere sînt încă foarte puțin valorificate, Mexicul recurgînd pentru cele mai multe produse la import în loc de a le fabrica cu mijloace proprii.

Importurile de produse chimice în Mexic reprezintă 12 % din totalul importurilor și ele se repartizează pe grupe de produse după cum urmează :

materii prime	18,7 %
produse farmaceutice . . .	16,8 %
rășini sintetice	15,1 %
insecticide	12,5 %
antibiotice	11,2 %
lacuri, vopsele	5,1 %

***

Aspecte în agricultură pe plan mondial

Asigurarea hranei întregii populații a globului este o problemă la fel de importantă pentru toată lumea și se reflectă în mod diferit în fiecare țară.

Există desigur condiții naturale care permit în anumite regiuni recolte mai bogate decît în altele, dar în foarte multe țări și mai ales în cele cu climă tropicală și ecuatorială există importante rezerve nefolosite încă, care ar putea să ducă cu mijloacele de care dispune omenirea în momentul de față, la o îmbunătățire sensibilă a alimentării populației respective.

Este interesant faptul că din cei 2 468 milioane de oameni cîți numără globul pămîntesc în momentul de față, 1 424 milioane locuitori sînt agricultori, ceea ce repreintă 57,5 %. Suprafața afectată agriculturii este de circa 1 miliard de ha, ceea ce reprezintă practic 2 % din suprafața globului. Repartizat pe continente, numărul procentual de agricultori maxim, îl prezintă Africa cu 75 %, urmată de Asia cu 70 % și de America de sud cu 62 %. În Europa numărul agricultorilor este de 40 % din populația totală ; în America de nord 18 %, iar în Australia 30 %.

Această situație nu se reflectă corespunzător în cantitatea de hrană consumată exprimate în calorii, pe om și zi. Deși se recunoaște că în mod general un om trebuie să consume aproximativ 3 000 calorii pentru a putea munci și a-și menține sănătatea, mai există încă milioane de oameni în numeroase țări, în special în cele cu climă caldă, care nu au asigurat numărul de calorii necesare, așa cum rezultă din tabela de mai jos.

***

Tara	Calorii/zi/om
Noua Zeelandă	3 340
Danemarca	3 290
Norvegia	3 110
Canada	3 110
Finlanda	3 110
Argentina	3 110
Elveția	3 110
S.U.A.	3 090
Anglia	3 060
Australia	3 010
Suedia	3 000
Uruguai	2 940
Franța	2 850
Austria	2 730
Izrael	2 720
Africa de sud	2 710
Turcia	2 750
Italia	2 530
Grecia	2 500
Portugalia	2 380
Chile	2 340
Egipt	2 320
Japonia	2 160
China	2 110
Peru	2 080
Cuba	2 070
Pakistan	2 020
Filipine	1 960
India	1 680

Din examinarea acestor cifre rezultă că este necesar să se producă mai multă hrană pentru populația din India, Africa și America latină. În aceste regiuni, mijloacele de care dispune omenirea în legătură cu ameliorarea solului, combaterea eroziunii, folosirea îngrășămintelor și combaterea dăunătorilor sînt foarte departe de a fi aplicate în întregime, așa încît posibilitățile pe care acestea le oferă își găsesc un larg cîmp de aplicație.

În ceea ce privește randamentele obținute la hectar, ele diferă desigur în diferitele țări ale lumii, după varietatea solului și a climatului.

Aceste randamente diferă însă de la o țară la alta în mai mare măsură în funcție de gradul de perfecționare al mijloacelor folosite în agricultură, decît de condițiile geografice locale.

Randamentul mediu în kg la ha, pe produs, precum şi randamentul maxim pe ţară sînt indicate în tabela următoare.

Recolta	Media mondială în kg/ha	Media mondială pe ţară	Ţara
Grîu	1 210	4 050	Danemarca
Orz	1 330	3 550	Danemarca
Ovăz	1 400	3 500	Danemarca
Porumb	1 650	5 100	Belgia
Orez	1 720	5 250	Spania, Italia
Mei	700	2 960	Egipt
Cartofi	12 700	26 300	Olanda
Arachide	955	4 130	Izrael
Bumbac-seminţe	446	1 080	Egipt
Fasole (uscată)	510	2 220	Olanda
Soia	1 150	1 720	Italia
In	515	1 150	Anglia

Un exemplu ilustrativ în ceea ce priveşte mărirea posibilităţilor de alimentare îl constituie orezul, care este hrana principală în Asia. În timp ce în India, media anuală este de 1 330 kg/ha, în Italia şi Spania media anuală este de 5 250 kg/ha, adică de peste 4 ori mai mare. Producţia anuală actuală a Indiei este de 40 000 000 t orez cu randamentul anual menţionat. Dacă în India, prin măsurile agrotehnice necesare s-ar putea dubla randamentul la hectar, ajungîndu-se să presupunem la jumătatea celui din Italia, s-ar putea produce anual încă 40 000 000 t orez, ceea ce ar asigura o hrană de 3 000 calorii zilnică pentru 150 000 000 oameni anual. În afară de aceasta s-ar obţine o cantitate dublă de paie, coji de orez şi nutreţ pentru vite. Prin folosirea îngrăşămintelor chimice, a mijloacelor de combatere a dăunătorilor şi printr-o raţională folosire a apei sporul de hrană ar fi şi mai mare. Din acest punct de vedere, consumul de îngrăşăminte în anumite regiuni este extrem de redus (Africa, America de sud, ţările arabe) el marcînd un maxim în Europa, adică tocmai pe solurile în care se obţin randamente maxime, deşi terenurile au fost supuse unor culturi intensive din timpurile cele mai vechi.

Consumul mondial de îngrăşăminte chimice este următorul exprimat în 1 000 t elemente fertilizante.

Regiuni	N_2	P_2O_5	K_2O	Total $N_2+P_2O_5+K_2O$
Lumea întreagă				
din care :	5 320	6 480	5 170	16970
Europa	2 380	2 910	3 040	8330
America de nord	1 770	2 190	1 730	5 690
America de sud	160	170	70	400
Africa	50	190	40	280
Asia	940	460	260	2 660
Oceania	20	560	30	610

Producerea unor cantităţi mai mari de îngrăşăminte chimice trebuie atacată cu toată seriozitatea datorită importantelor sporuri de recoltă obţinute prin folosirea lor. După unele calcule, prin creşterea producţiei mondiale de azot cu 4 000 000 t/an s-ar obţine spor de recoltă echivalent cu 40 milioane t/an amidon, ceea ce ar asigura hrana anuală pentru o populaţie de 160 000 000 locuitori. Dar la aceasta mai trebuie adăugată şi cantitatea suplimentară de furaje pentru animale, care constituie o cale indirectă pentru obţinerea unui surplus de hrană prin intermediul acestora.

* * *

Evoluţia industriei chimice de bază în Japonia

În perioada 1950—1955 industria chimică anorganică japoneză a marcat următoarea evoluţie pentru principalele produse de bază, exprimate în t/an :

Produsul	1950	1953	1954	1955
Acid sulfuric 50°Be	3 248 169	4 296 416	4 871 181	5 283 828
Carbură de calciu	467 380	596 200	572 747	647 123
Amoniac	432 733	608 604	695 024	751 315
Sulfat de amoniu	1 501 658	1 935 386	2 074 651	2 128 943
Superfosfat	1 389 679	1 426 459	1 722 032	1 794 786
K A S	428 154	446 297	487 171	510 883
Hidroxid de sodiu	200 737	383 497	458 656	517 138
din care :				
— electrolitic	123 154	211 399	241 817	282 515
— prin caustificare	77 583	172 098	216 839	234 623
Carbonat de sodiu	166 907	277 018	309 848	330 448
Acid clorhidric 35 %	131 937	189283	208 598	212 548
Uree :	16 528	77 932	124 836	172 402
din care :				
— îngrăşămînt	13 601	68 915	116 519	158 205
— pentru industrie	2 927	9 017	8 317	14 197

* * *

Indici de consum şi investiţii pentru instalaţii noi

Într-o instalaţie pentru fabricarea hexaclorciclohexanului, cu o capacitate de producţie de 5 t/zi, rezultînd un produs cu un conţinut în izomer gama de 25 %, consumurile specifice pe tona de hexaclorciclohexan cu 25 % izomer γ sînt următoarele :

Clor 1,92 t

Benzen 0,72 t

Ca subproduse se obţine circa 0,92 t izomer alfa şi beta care pot fi clorurate mai departe la hexaclorbenzen din care prin hidroliză se obţine pentaclorfenolul.

Costul investiţiilor pentru o asemenea instalaţie este apreciat în dolari după cum urmează :

Utilaje 225 000
Construcţii 200 000
Manoperă 140 000

Országos Műszaki Könyvtár

CĂTRE CITITORI

IN VEDEREA îmbunătăţirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacţie invită toţi inginerii şi tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacţiei spre publicare, lucrările lor ştiinţifice şi practice.

Profesorii, conferenţiarii şi asistenţii învăţământului superior sînt rugaţi să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor şi în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugaţi a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective şi să conţină propuneri de îmbunătăţire a proceselor tehnologice şi a indicilor tehnico-economici şi studii privind reducerea preţului de cost.

Articolele care conţin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experienţa practică din industrie, maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalaţii noi, propuneri de automatizare şi mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoţite de desenele şi legendele respective, cît şi de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj I, telefon 3.07.30.

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R. P. R. — Redacţia: Bucureşti str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon: 3.57.28 şi 3.07.30. Administraţia şi Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din întreaga ţară precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central ASIT 071012 B.R.P.R Filiala I. V. Stalin, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; — Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

Nomogramă pentru determinarea punctelor de fierbere în funcție de presiunea de vapori (presiuni joase)

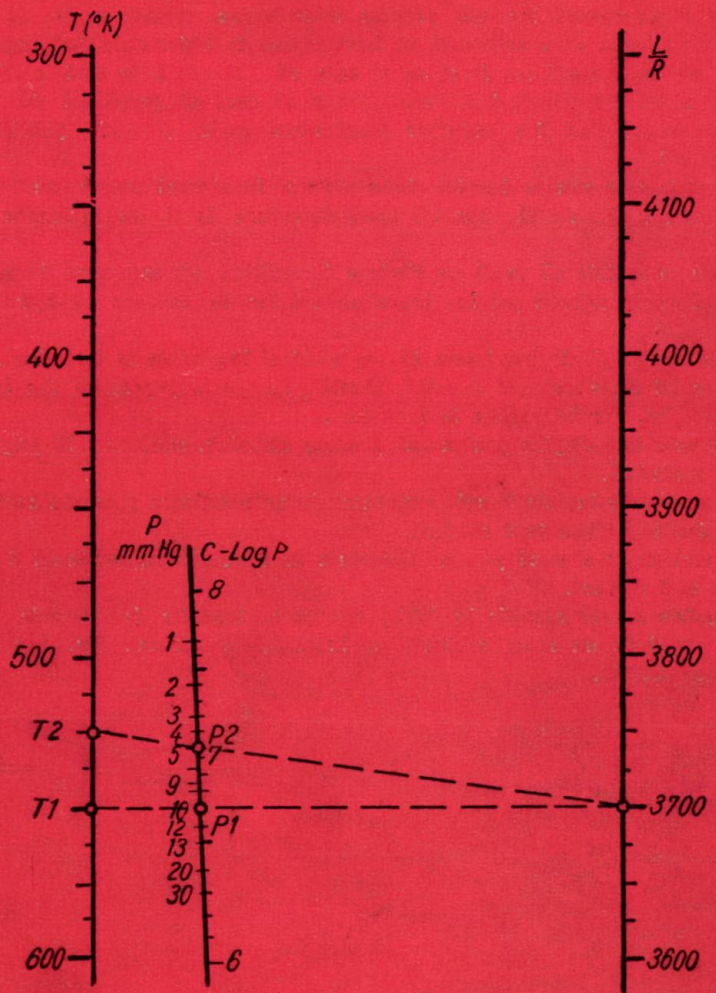
Dr. O. Frenden și ing. Sara Heller

Formula de calcul:

$$\frac{L}{R} = (C - \log P)\, T$$

în care:

P este presiunea de vapori (mm Hg)
T — temperatura de fierbere (°K)
L — căldura latentă de vaporizare (cal/mol)
R — constanta gazelor 4,57 cal/mol, grad
C — constantă 7,69.



Exemplu:

Pentru o substanță cunoaștem perechea de valori $P = 5$ mm Hg și $T = 252$°C $= 525$ °K. Se unesc aceste două puncte și pe scala L/R se fixează punctul caracteristic al acestei substanțe (3 700).

Pentru a determina punctul de fierbere al aceleiași substanțe la $P = 10$ mm Hg, se unește punctul 10 de pe scala P cu punctul 3 700 de pe scala L/R. Se citește pe scala T 550 °K = 277 °C.

C. 397—Întreprinderea Poligrafică nr. 3 București

Lei 5

E 1446

KAT

REVISTA DE CHIMIE

BUCUREŞTI

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

5

INSTITUTUL DE CERCETĂRI ANTIBIOTICE
SESIUNEA DE COMUNICĂRI

1957

ΠΑΔΑΓΩΝΑ
Κανγγία
Εθνικόν Μέτσοβον

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII Nr. 5 MAI 1957

S U M A R

Pag.

* * *: 1 Mai, sărbătoarea celor ce muncesc din lumea întreagă 323

SESIUNEA DE COMUNICĂRI A INSTITUTULUI DE CERCETĂRI ANTIBIOTICE 325

G. Kirmaier: Problema fibrelor polivinilice 349

S. Dongorozi: Un chimist studiază inframicrobiologia 353

S. Dongorozi: Studiul metodelor de preparare a para-hidroxi-propiofenonei 357

I. Gălăţeanu: Determinarea vitezei de reacţie a sulfurii de molibden cu trioxidul de molibden (II) 363

A. Căluşaru: Prepararea electrolitică a pulberii de cupru 369

LABORATOR

M. Sterescu, S. Arizan, M. Dobrovici şi *R. Tălmaciu*: Dozarea vitaminelor B_1, B_2, B_6 şi PP din „Complex B" fiole 376

I. Polovrăgeanu şi *C. Cristescu*: Prepararea *N*—acetil—*DL*—metioninei 379

CRONICĂ 380

DOCUMENTARE 381

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 393

★

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **St. Lupan,** redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu** — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuş** — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu,** acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu,** prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. şi laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan.**

Ана Хуля, Габриела Болтащу, Сильвия Журубица, Эстера Грюнберг, Констанца Логофетеску: **Консервирование и селекционирование пенициллинопроизводящих штаммов.**

В целях поддержания обмена веществ в производящих антибиотики штаммах, проведен ряд опытов по их консервированию, причем установлено, что наиболее подходящей для этой цели является лиофилизация. Для применения последней в надлежащих условиях описывается упрощенный способ селекционирования конидий.

615.779.932 Revista de Chimie,(1957) VIII, nr. 5 (mai)

М. Штернберг, Б. Бенеш, А. Мисс, И. Андроник, А. Соломон, Юлиана Кону, Рэнэ Гимпу. Алис Ильян, Гермина Шрайбер, В. Чоканеля, А. Прияльник: **Дициллин.**

Описываются методы приготовления $N-N'$ — дибензилэтилендиамин — дипенициллината, как из кристаллизованного пенициллина G, так и из его различных промежуточных фаз экстракции и очистки. Далее даются указания по приготовлению ряда галеновых форм (таблетки и взвеси для вспрыскиваний), а также в связи с химическими и микробиологическими методами анализа и контроля.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII,)1957) nr. 5 (mai)

М. Мильшток, Еуджения Драгой: **Приготовление пенициллина G на бродильной среде без лактозы.**

Авторы дают описание метода приготовления пенициллина G, при котором лактоза замещается в среде для культуры глюкозой. Лабораторные исследования доказали необходимость фракционированного введения глюкозы в среду, в момент когда концентрация углеводов в последнем достигает 0,1%. Метод был проверен в полупромышленном масштабе, причем получены количества пенициллина, содержащие сныше 2000 ед/мл самородного раствора.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

К. Герондаке, И. Василеску, Н. Мильшток, Рашела Войнеску, Сахли Петрашку, Роза Бырладяну: **Пенициллин V.**

Описывается метод приготовления феноксиметилпенициллина, — биологическая и химическая части, причем особое внимание уделяется оптимальным условиям ферментативного процесса (среда для культуры и пр.), а также методу экстракции и осаждению. Метод был проверен на пилотной установке, причем получен продукт удовлетворительного качества.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957), nr. 5 (mai)

А. Мисс, Мариана Ионеску, Ритта Вайтман, Рашела Войнеску, М. Штенберг, Б. Бениш: **Методы очистки пенициллина G.**

В целях очистки пенициллина G разработаны условия применения следующих методов: осаждение окрашенных примесей окислением, рекристаллизация пенициллина G бутанолом и изопропанолом, очистка посредством прокаин-пенициллина, а также дипенициллината $N-N'$—дибензилэтилендиамина.

615.779.932 Revista de chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

А. Мисс, И. Гречану, И. Андроник, Алис Илиян, Гермина Шрайбер: **Новая форма прокаин-пенициллина для вспрыскивания.**

Разработан новый метод производства прокаин-пенициллина для впрыскиваний, состоящий из использования последнего. Далее разработаны методы стерильности и токсичности получаемого прокаин-пенициллина.

615.779.932 Revista de chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

А. Мисс, Е. Томас, Франциска Сегал, Виорика Тамаш, Г. Петреску, С. Тутеля: **Работы по хроматографии и электрофорезу.**

Описывается ряд исследований состава румынского кукурузного экстракта, причем уточняется, что последняя содержит 15 аминокислот, 7 органических кислот и глюкозу. Далее приводится метод упрощения электрофореза на бумаге.

545.844 : 621.359.3 : 615.779.932
Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

М. Штернберг, Б. Бениш; **Иодгидрат β—диэтиламиноэтилового эфира пенициллина.**

Описывается метод получения β —диэтиламиноэтилового эфира пенициллина, используя как сырье дипенициллат $N-N'$—дибензилэтилендиамина, проходя через комплексный ангидрид пенициллоловой кислоты, впоследствии обрабатываемой β — диэтиламиноэтиловым спиртом и иодисто-водородной кислотой.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

Ana Hulea, Gabriela Boltaşu, Silvia Jurubiţă, Estera Grunberg, Constanţa Logofetescu: **La conservation et séléction des souches produisant de la pénicilline**

Plusieures méthodes ont été expérimentées pour maintenir l'activité métabolique des souches produisant des antibiotiques et parmi elles la lyophilisation est la plus indiquée. En ce but on a mis au point une méthode simplifiée pour le sélectionnement des conidies.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

M. Sternberg, B. Beniş, A. Miss, I. Andronic, A. Solomon, Iuliana Conu, Renée Ghimpu, Alice Ilian, Hermina Schreiber, V. Ciocănelea, A. Prialnic: **Dicilina**

On a présenté les méthodes d'obtenir le dipénicillinate de *N, N'* - dibenzyléthylène-diamine, de la pénicilline G cristalline ainsi que des diverses phases intermédiaires de son extraction et de sa purification.

On présente de même des indications concernant la préparation de certaines formes galéniques (comprimés et suspensions injectables), ainsi que les méthodes d'analyse et de controle, chimiques et microbiologiques.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

M. Milstoc, Eugenia Drăgoi: **La préparation de la pénicilline G dans un milieu de fermentation sans lactose**

Les auteurs présentent une méthode d'obtenir la pénicilline G dans laquelle la lactose a été remplacée dans le milieu de culture par la glucose. Les recherches de laboratoire ont présenté la nécéssité d'introduire la glucose dans le milieu, en fractions, au moment où sa concentration en hydrates de charbon atteint 0,1 %. Cette méthode a été vérifiée également dans les installations pilotes et on a obtenu des solutions natives de pénicilline avec 2000 unités ou davantage par ml.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

C. Gherondache, I. Vasilescu, M. Milstoc, Rachela Voinescu, Saly Pătraşcu, Rosa Bîrlădeanu: **La pénicilline V**

Les auteurs ont présenté la partie biologique et chimique de la méthode de préparation de la phénoximéthyle-pénicilline en insistant sur les conditions optimes nécéssaires pour le procès de fermentation (milieu de culture, précurseurs), ainsi que sur les méthodes d'extraction et de précipitation. La méthode a été vérifiée dans les installations pilotes et on a obtenu ainsi un produit de bonne qualité.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

A. Miss, Mariana Ionescu, Rita Waitman, Rachela Voinescu, M. Sternberg, B. Beniş: **Méthodes de purification de la pénicilline G.**

Les conditions de travail des méthodes suivantes ont été mises au point pour la purification de la pénicilline G: la précipitation des impuretés colorées par acidulation, la recristallisation de la pénicilline G avec du butanol et de l'isopropanol, la purification par la phase de la procaine-pénicilline, ainsi que la purification par la phase du dipénicillinate de *N, N'*-dibenzyl—éthylènediamine.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

A. Miss, I. Greceanu, I. Andronic, Alice Ilian, Hermina Schreiber:: **Une nouvelle forme de procaine-pénicilline injectable.**

Une nouvelle forme de procaine-pénicilline injectable a été mise au point en utilisant une solution de procaine qui est introduite dans le flacon de pénicilline au moment de s'en servir. De même, on a établi des méthodes de controle de la stérilité et de la toxicité.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

A. Miss, E. Thomas, Francisca Segal, Viorica Tamaş, G. Petrescu, S. Tutelea: **Recherches de cromatographie et d'électrophorèse.**

On présente une serie de recherches concernant la composition du extrait de maïs roumain et l'on établit qu'il a le suivant contenu: 15 aminoacides, 7 acides organiques et de la glucose. En même temps, a été présentée une méthode simplifiée d'électrophorèse sur papier.

545.844 : 621.359.3 ; 615.779.932
Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

M. Sternberg, B. Beniş: **Le iod-hydrate de l'ester diéthylaminoéthylique de la pénicilline**

Une méthode a été présentée pour obtenir l'ester β-diéthylaminoéthylique de la pénicilline en prenant comme matière première le dipénicillinate de *N, N'*-dibenzyléthylène - diamine, passant par l'anhydride mixte de l'acide pénicillique qui a été ensuite traitée avec de l'alcool β-diéthylamino éthylique et de l'acide iode hydrique.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

Ana Hulea, Gabriela Boltaşu, Silvia Jurubiţă, Estera Grünberg, Constanţa Logofetescu: **Konservierung und Auslese der penizillinerzeugenden Stämme**

Es wurden verschiedene Versuche betreffs Aufrechterhaltung der Stoffwechseltätigkeit der penizillinerzeugenden Stämme ausgeführt, wobei die Gefriertrocknung die besten Ergebnisse geliefert hat.

Gleichfalls wurde eine vereinfachte Methode zur Auslese der Konidien ausgearbeitet.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

M. Sternberg, B. Beniş, A. Miss, I. Andronic, A. Solomon, Iuliana Conu, Renée Ghimpu, Alice Ilian, Hermina Schreiber, V. Ciocănelea, A. Prialnic: **Dicilina**

Es werden Methoden zur Herstellung des Dibenzyläthylendiamindipenizillins beschrieben, sowohl aus kristallisiertem Penizillin G als auch aus verschiedenen Zwischenstufen der Extraktion und Reinigung; ebenso wird die Herstellung einiger pharmazeutischer Präparate (Tabletten und injektierbare Suspensionen), sowie analytische Kontrollmethoden chemischer und mikrobiologischer Art beschrieben.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

M. Milstoc, Eugenia Drăgoi: **Herstellung des Penizillins G in Gäransätzen ohne Milchzucker**

Die Verfasser beschreiben eine Herstellungsmethode des Penizillins G, bei der Milchzucker durch Glukose ersetzt wird. Die Laboratoriumsversuche zeigten, dass die Glukose stufenweise eingetragen werden muss, sobald die Konzentration der Kohlenhydrate 0,1 % erreicht hat.

Diese Methode wurde im halbindustriellen Masstab geprüft, wobei Lösungen mit über 2000 IE/ml Penizilin erhalten wurden.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

C. Gherondache, I. Vasilescu, M. Milstoc, Rachela Voinescu, Saly Pătraşcu, Rosa Birlădeanu: **Penizillin V**

Es wird eine Methode zur biologischen und chemischen Herstellung des Phenoxymethylpenizillins beschrieben; desgleichen auch die Bedingungen zur Ausführung des Gärprozesses (Nährmedium, Vorläufer) sowie die Extraktions - Fällungsmethoden. Diese Methoden wurden in einer Versuchgsanlage geprüft, wobei gute Ergebnisse erzielt wurden.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

A. Miss, Mariana Ionescu, Rita Waitman, Rachela Voinescu, M. Sternberg, B. Beniş: **Reinigungsmethoden für Penizillin G.**

Zwecks Reinigung des Penizillins G wurden verschiedene Methoden ausgearbeitet: Fällung einiger farbigen Verunreinigungen, Umkristallisation des Penizillins mittels Butanol und Isopropanol, Reinigung über Prokainpenizillin sowie über Dibenzyläthylendiamindipenizillin.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

A. Miss, I. Greceanu, I. Andronic, Alice Ilian, Hermina Schreiber: **Ein neues Prokain-Penizillinpräparat für Injektionen**

Es wurde ein neues Prokain-Penizillinpräparat ausgearbeitet, welches aus einer Novocain-Lösung mit verschiedenen Zusätzen besteht, die vor dem Gebrauch in das penizillinhaltige Fläschchen eingeführt werden.

Ebenso werden Methoden zur Kontrolle der Sterilität und Toxizität ausgearbeitet.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

A. Miss, E. Thomas, Francisca Segal, Viorica Tamaş, G. Petrescu, S. Tutelea: **Chromatographische und elektrophoretische Arbeiten.**

Es werden eine Reihe von Forschungsarbeiten über die Zusammensetzung des rumänischen Maisextrakts beschrieben, wobei angeführt wird, dass im Maisextrakt 15 Aminosäuren, 7 organische Säuren sowie Glukose enthalten sind

Ausserdem wird eine vereinfachte Methode für Papierelektrophorese beschrieben.

545.844 : 621.359.3 : 615.779.932
Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

M. Sternberg, B Beniş: **Jodhydrat des β-diäthylaminoäthylesters des Penizillins**

Beschreibung einer Methode für Herstellung des β-Diäthylaminoäthylesters des Penizillins unter Verwendung von Dibenzyläthylendiamindipenizillin als Rohstoff.

Es wird ein gemischtes Anhydrid der Penizillinsäure hergestellt, das mit β - Diäthylaminoethanol und Jodwasserstoffsäure behandelt wird.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 5 (mai)

Ana Hulea, Gabriela Boltaşu, Silvia Jurubiţă, Estera Grünberg, Constanţa Logofetescu: **The conservation and selection of the penicillin producing strains**

Experiments have been made with several methods for the conservation of the metabolical activity of antibiotic producing strains. The lyophilisation method has proved to be the best.

A simplified method for the selection of the spores has been established.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 5 (mai)

M. Sternberg, B. Benis, A. Miss, I. Andronic, A. Solomon, Iuliana Conu, Renée Ghimpu, Alice Ilian, Hermina Schreiber, V. Ciocănelea, A. Prialnic: **Dicilina**

The methods to obtain the *N* - *N'*-dibenzylethlendiamine – dipenicillinate from crystallin G penicillin or from various intermediate extraction and purification phases of the same, are presented.

Indications are also given regarding galenic forms such as tablets and injectable suspensions and for chemical and microbiological analysis methods.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 5 (mai)

M Milstoc, Eugenia Drăgoi: **G-penicillin prepared on fermentation medium without lactose**

The authors present a method obtaining G-penicillin in which the lactose is substituted in the nutritional medium byglucose. Laboratory researches revealed the necessity of fractionnary introduction of the glucose in the medium, when the carbohydrates concentration of the medium is around 0,1 %.

Pilot checking of the method has resulted in native solutions of 2000 u/ml penicillin concentration or over.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 5 (mai)

C. Gherondache, I. Vasilescu, M. Milstoc, Rachela Voinescu, Salv Pătraşcu, Rosa Birlădeanu: **V–Penicillin**

The authors present the biological and chemical par's of the method for obtaining phenoximethylpenicillin, insisting on the optimal conditions necessary for the fermentation process (nutritional medium, precursors) and the extraction and precipitation methods.

This method was checked in a pilot installation and the product obtained was of good quality.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 5 (mai)

A. Miss, Mariana Ionescu, Rita Waitman, Rachela Voinescu, M. Sternberg, B. Benis: **Purification methods of G penicillin**

Working conditions have been established for the following methods for G-penicillin purification: precipitation of coloured impurities through acidulation, recrystallisation of the G-penicillin of butanol and isopropanol, purification passing through the phase of procain-penicillin and also purification passing through the phase of the N, N'-dibenzylethyldiamindipenicillin.

615.779.932 Realsta de Chimie, VIII. (1957) nr. 5 (mai)

A. Miss, I. Greceanu, I. Andronic, Alice Ilian, Hermina Schreiber: **A new form of injectable procain-penicillin**

A new form of injectable procain-penicillin has been obtained by using a procain solution wich is introduced in the penicillin bottle when ready for use. Control methods have also been established for the toxicity and sterility.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 5 (mai)

A. Miss, E. Thomas, Francisca Segal, Viorica Tamaş, G. Petrescu, S. Tutelea: **Cromatographie and electrophoresis researches.**

Results concerning researches on the composition of the roumanian corn-steep which contains 15 amino-acids, 7 organic acids and glucose, are given.

A simplified method for paper electrophoresis is also presented.

545.844 : 621.359.3 : 615.779.932
Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 5 (mai)

M. Sternberg, B. Benis: **The iodhydrate ester of β-diethylaminoethyl-penicillin**

A method is presented for obtaining an ester of β-diethylaminoethyl-penicillin using as raw material, the *N*, *N'*-dibenzylethylendiamin-dipenicillinate, passing through the mixt anhydride of penicillic acide and further attacked with β-diethylaminoethanol and iodhydric acid.

615.779.932 Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 5 (mai)

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII Nr. 5 MAI 1957

1 MAI

SĂRBĂTOAREA CELOR CE MUNCESC DIN LUMEA INTREAGĂ

Sărbătorirea zilei de 1 Mai, tradiție scumpă a oamenilor muncii de pretutindeni, constituie și în acest an o impresionantă demonstrație a unității și solidarității frățești a celor ce muncesc din lumea întreagă.

Ideile internaționalismului proletar ce însuflețesc astăzi sute de milioane de oameni, constituie pe drept cuvînt o uriașă forță materială ce exercită o mare influență asupra întregii vieți internaționale. Ele își găsesc expresia în frăția și solidaritatea internațională a tuturor oamenilor muncii, în nobila luptă a cauzei păcii, democrației și socialismului, care, fără îndoială reprezintă un element de care trebuie să se țină seamă, un puternic zid care barează cu hotărîre intențiile războinice ale imperialiștilor.

Ziua de 1 Mai este sărbătorită în acest an în condițiile luptei crescînde pentru apărarea și întărirea păcii.

Starea de fapt de pe arena internațională caracterizată prin slăbirea pozițiilor țărilor capitaliste și prin creșterea forței, influenței și prestigiului țărilor care fac parte din marea comunitate a țărilor socialiste, neliniștesc cercurile imperialiste care au făcut încercări disperate prin agresiunea împotriva Egiptului, sprijinirea și dezlănțuirea rebeliunii contrarevoluționare din Ungaria.

Planurile agresive ale imperialiștilor americani, în deosebi, exprimă tendința lor spre dominația mondială, înscăunarea unui jug tipic colonialist în regiunea Orientului Apropiat și Mijlociu, de pildă, cu ajutorul așa zisei „doctrine Eisenhower". Popoarele arabe știu că resursele lor naturale și bogățiile lor naționale constituie obiectul poftelor rapace ale imperialiștilor. S. U.A. promite — prin intermediul „doctrinei Eisenhower" — un „ajutor" economic în anii bugetari 1958-1959, țărilor Orientului Apropiat și Mijlociu, în valoare de 200 milioane dolari. Dar popoarele arabe știu că numai în anul 1955 monopolurile petrolifere americane și engleze au extras din Orientul Apropiat 150 milioane tone petrol, care le-au costat doar 240 milioane dolari, realizînd din acest petrol un profit net de 1 900 000 000 de dolari. Această „binefacere" americană, de jefuire și exploatare a bogățiilor naturale, este respinsă cu hotărîre de lupta pentru eliberare națională și independență a popoarelor, de împotrivirea dîrză contra oricăror manifestări de colonialism, împotriva oricăror „doctrine" care apără sau camuflează colonialismul.

Sărbătoarea zilei de 1 Mai constituie totodată și un minunat bilanț de victorii în munca constructivă, pașnică a popoarelor lagărului păcii, democrației și socialismului. Acest bilanț scoate în evidență forța și tăria acestui lagăr, a dragostei sale de pace, a preocupării permanente pentru a se face totul pentru înflorirea și îmbunătățirea continuă a nivelului de viață și cultural al celor ce muncesc. Într-adevăr, în anul 1956, volumul producției industriale în U.R.S.S. și în țările de democrație populară a depășit de peste patru ori nivelul antebelic. În ultimii ani, ritmul de dezvoltare a industriei țărilor socialiste a depășit ritmul de dezvoltare a industriei țărilor capitaliste de 2,6 ori. Pe plan politic, între țările socialiste există relații de colaborare frățească necunoscute lumii capitaliste. Unitatea și colaborarea statelor constituie elementul determinant al salvgardării păcii și securității popoarelor.

Vizitele prietenești reciproce ale delegațiilor conducerii de stat și de partid ale țărilor prietene din lagărul socialist întăresc și cimentează unitatea și colaborarea statelor socialiste. Pe această linie se înscrie și vizita în U.R.S.S., Bulgaria și R.D.G. a conducerii de partid și de stat a țării noastre.

La marea sărbătoare proletară a zilei de 1 Mai, oamenii muncii din patria noastră participă cu însuflețită bucurie. Cu acest prilej oamenii muncii din patria noastră cu legitimă mîndrie privesc în urmă la realizările lor, un luminos bilanț obținut sub conducerea înțeleaptă și clar văzătoare a partidului. Pe întreg cuprinsul țării, în ultimii ani s-au construit peste 100 de fabrici și uzine. Numai în acest an se cheltuiesc peste 1 miliard de lei pentru construcția de noi locuințe și repararea celor existente și peste 2 298 000 000 lei pentru ocrotirea sănătății și cultură fizică și sport.

Programul bogat de înfăptuiri votat de poporul nostru în alegerile de la 3 februarie, capătă viață, constituie pentru toți oamenii muncii un mobilizator program de înfăptuiri viitoare în scopul ridicării continue a nivelului de trai al celor ce muncesc.

Recentele măsuri adoptate de Marea Adunare Națională lărgesc democrația socialistă, atrag și

mai mulți oameni ai muncii la conducerea treburilor obștești, dezvoltă și mai mult inițiativa maselor, scoate la iveală noi resurse de energii și bogății locale.

Contopirea fostelor ministere ale industriei petrolului și industriei chimice în Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei se înscrie de asemenea pe linia perfecționării conducerii industriei noastre, pe linia perspectivelor valorificării optime a bogățiilor noastre naturale.

Chimizarea produselor petrolifere, direcția principală a dezvoltării chimiei moderne, este un program stabilit de la Congresul al II-lea al partidului nostru. Creditul acordat de guvernul sovietic, ca urmare a tratativelor purtate la Moscova, în valoare de 270 milioane ruble este destinat construcției a două instalații de cracare catalitică și a trei mari uzine chimice ce vor valorifica din plin gazele petrolifere și gazele naturale.

Se va construi astfel o fabrică de cauciuc sintetic, proiectată la capacitatea de 50 000 t/an an, urmînd să se realizeze pînă în anul 1960 prima linie de 25 000 de tone. Se va construi de asemenea un complex chimic format dintr-o uzină de clor de 30 000 de tone, cu soda caustică corespunzătoare acestei capacități, circa. 35 000 tone, instalațiile de produse clorurate care vor fabrica chimicale destinate combaterii dăunătorilor din agricultură și o fabrică de mase plastice vinilice, cu o capacitate de circa. 13 000 t/an.

A treia unitate, al cărui șantier s-a deschis de altfel — este o mare uzină de amoniac de 100 000 tone cu posibilitatea de dublare și o fabrică de îngrășăminte azotoase de 210 000 tone cu posibilitatea de dublare.

Pe alte numeroase șantiere ale industriei chimice munca s-a intensificat cu prilejul întîmpinării zilei de 1 Mai. Lucrările pe șantierul fabricii de acid sulfuric și superfosfați de la Năvodari, care are o capacitate de 100 000 t/an îngrășăminte, sînt în plin avînt, ea urmînd să intre în funcțiune la începutul anului viitor. S-au deschis de asemenea șantierele fabricii de produse chimice de la Govora cu o capacitate de 150 000 t/an, la uzinele de clor și produse clorurate, care vor fabrica în deosebi produse pentru combaterea dăunătorilor din agricultură, cu o capacitate de 28 000 tone clor pe an.

In cursul acestui an au început și lucrările la șantierul de fibre sintetice de tipul poliamidelor precum și șantierul uzinelor pentru fabricarea celulozei pentru celofibră din stuf cu o capacitate anuală de 50 000 tone cu posibilitatea de dublare la 100 000 t/an.

Concomitent cu avîntul patriotic al muncii ce se desfășoară pe șantierele noilor unități ale industriei noastre chimice, muncitorii, tehnicienii, inginerii și funcționarii din uzinele și fabricile noastre chimice obțin noi succese în muncă. Cu justificată mîndrie au raportat partidului și guvernului lucrătorii chimiști faptul de a-și fi îndeplinit și depășit planul pe trimstrul I/1957 cu 107 %.

La chemarea patriotică la întrecere a colectivului de muncă al Combinatului chimic „I. V. Stalin" din Orașul Victoria, care s-a anagajat să realizeze planul producției globale pe anul 1957 în proporție de 113 %, să reducă prețul de cost al întregii producții marfă cu 30 % față de sarcina de plan și să obțină acumulări peste plan în valoare de 3 000 000 lei, au răspuns cu entuziasm toate întreprinderile și uzinele chimice din sectorul chimiei, cu angajamente importante în direcția realizării a cît mai multe produse, mai ieftine și mai bune.

Intr-adevăr sub această lozincă „Să dăm patriei produse mai multe, mai ieftine și mai bune!" toți lucrătorii din industria chimică angajați în întrecerea socialistă, au întîmpinat ziua de 1 Mai cu numeroase succese.

Asemeni lucrătorilor chimiști, lucrătorii din industria petrolului au răspuns cu elan patriotic chemării la întrecerea lansată de colectivele întreprinderii de foraj și a schelei de extracție Valea Caselor din regiunea Pitești.

Colectivul de muncă de la Intreprinderea de foraj Valea Caselor și-a luat angajamentul că va realiza planul anual pînă la 15 noiembrie 1957 dînd peste plan 8 000 de metri dintre care 4 000 de metri de la forajul de explorare. Pînă la 1 Mai 1957 se vor săpa peste planul celor 4 luni 4 500 de metri. De asemenea s-au mai luat angajamente privind creșterea productivității muncii, reducerea prețului de cost planificat al metrului săpat, etc.

Colectivul de muncă de la Schela de extracție Valea Caselor s-a angajat să extragă peste planul anual 5 500 t țiței dintre care 1 500 tone pînă la 1 Mai 1957. De asemenea și-a luat angajamente privind reducerea prețului de cost la producția marfă, punerea în exploatare din fondul inactiv a unui număr de 10 sonde, etc.

Acestor chemări patriotice au răspuns cu elan deosebit majoritatea schelelor de extracție și întreprinderilor de foraj din industria noastră petroliferă.

Lucrătorii petroliști și chimiști reuniți în cadrul Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei luptă alături de toți oamenii muncii din patria noastră să întărească zi de zi temeliile patriei noastre democrat-populare.

Răspunzînd chemărilor Comitetului Central al P.M.R., lucrătorii din industria petroliferă și chimică pășesc cu încredere pe drumul înfloririi continue a patriei noastre, alături de toate popoarele iubitoare de pace, alături de toți oamenii muncii din lumea întreagă care au sărbătorit în acest an ziua de 1 Mai, ziua frăției și solidarității internaționale a celor ce muncesc.

CERCETĂRILE efectuate în Institutul de Antibiotice au fost orientate în anul ce s-a scurs pe mai multe linii. În primul rînd s-a pus accentul pe îmbunătățirea continuă a procesului de fabricație al penicilinei G și pentru aceasta s-a urmărit păstrarea și eventual îmbunătățirea calităților tulpinei producătoare; găsirea unui mediu de cultură favorabil unei acumulări maxime de penicilină și care să corespundă și din punct de vedere economic; îmbunătățirea metodelor și sistemelor de extracție și purificare și găsirea de metode rapide și precise de analiză.

În al doilea rînd s-a căutat să se meargă la pas cu ultimile descoperiri ale științei mondiale, mai ales în ceea ce privește diferiții derivați ai penicilinei care întrunesc reale calități terapeutice. Pentru aceasta s-au abordat cercetări pentru punerea la punct a unor procese de fabricație privind penicilinele perorale și penicilinele „retard".

În al treilea rînd s-a urmărit extinderea utilizării antibioticelor și în alte domenii decît medicina umană, respectiv în agricultură și zootehnie.

În paginile ce urmează se vor prezenta rezumativ lucrările mai importante ale Institutului de Cercetări Antibiotice, care au fost susținute cu ocazia sesiunii științifice din ianuarie 1957

CERCETĂRI ȘI PERSPECTIVE IN PRODUCȚIA DE ANTIBIOTICE

Dr. CONST. GHERONDACHE

În numai 15 ani, perioadă scursă de la punerea în funcțiune a primei fabrici de antibiotice (penicilină), s-au izolat și cercetat proprietățile a peste 3 500 diferite alte antibiotice. Dintre acestea numai douăzeci s-au dovedit a fi mijloace terapeutice eficiente, dar utilitatea lor este așa de mare că peste 100 de maladii pot fi tratate cu succes cu acest număr mic de medicamente.

Prin folosirea antibioticelor, procentul de mortalitate în tuberculoză și pneumonie, boli infecțioase care dădeau numărul cel mai mare de decese, a fost redus la o cincime; meningitele, cu excepția celor de natură tuberculoasă, se vindecă 100%; moartea prin infecții puerperale a scăzut cu peste 85%, iar bolile infecțioase cardiace (endocarditele), care duceau toate la moarte, și-au redus procentul de mortalitate cu 50—80%, [1].

Ritmul vertiginos al cercetărilor și rezultatele obținute au făcut să se creadă în 1953 că s-a realizat aproape totul în acest nou domeniu de cercetare și că noile antibiotice ce vor mai apare nu vor putea depăși calitățile utilizate pînă la aceea vreme, [30].

Cercetările din ultimii ani vin să desmintă această impresie. Părerile oamenilor de știință s-au schimbat radical și astăzi se poate afirma cu deplină certitudine că era antibioticelor este abia la începuturile ei, că pămîntul și marea mai conțin surse inepuizabile de organisme producătoare de asemenea substanțe și că influența lor și a modului lor de preparare va avea repercursiuni mari asupra întregii industrii fermentative. Astăzi, majoritatea producătorilor de antibiotice, pe baza experienței cîștigate, își extind activitatea și în vederea obținerii unor produse noi, cum ar fi vitaminele și hormonii, produse mult căutate și de mare valoare.

*

Lucrările întreprinse în ultimii ani în domeniul antibioticelor au mers pe mai multe căi:

Unele dintre ele au căutat să folosească forțe masive pentru descoperirea a cît mai multe substanțe antimicrobiene. Aceste cercetări au dus la descoperirea streptomicinei, cloromicetinei, aureomicinei, teramicinei, tetraciclinei, bacitracinei, tirotricinei, viomicinei, polimixinei carbomicinei, etc.

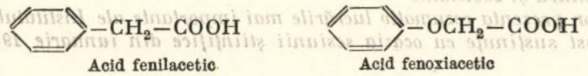
Alte cercetări au mers pe calea îmbunătățirii procedeului de fabricație folosind tehnici cît mai avansate, aparatură cît mai modernă și de mare randament, introducînd automatizarea la maximum, folosind tulpini producătoare de mare randament, etc.

În acest sens, cercetările din ultimii ani au dus la rezultate foarte bune și ele se pot rezuma la următoarele:

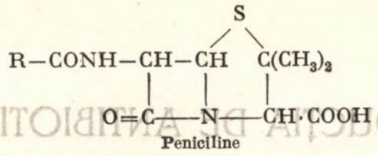
În producția penicilinei s-a constatat că folosirea a două perioade de temperaturi diferite în procesul de fermentație duce la o mărire a producției cu 50%. Astfel, în primele 42 ore se lucrează la 30°C, fapt ce grăbește formarea biomasei, iar apoi fermentația se continuă la 20°C, ceea ce duce la o creștere a producției de penicilină, [2].

Cercetări numeroase au dovedit că lactoza, substanță oarecum deficitară și scumpă, poate fi înlocuită în mediul de cultură cu glucoză, făină de porumb, uleiuri animale și vegetale, etc, [3].

Studiul precursorilor, care reprezintă porţiuni din structura moleculară a produsului pe care vrem să-l obţinem, a dus la posibilităţi de dirijare a procesului de biosinteză. Benzilpenicilina sau penicilina G se obţine în proporţie mare în soluţia nativă prin folosirea ca precursor a acidului fenilacetic sau sărurile acestuia. Schimbarea precursorului în mediul de cultură duce la obţinerea de diferite peniciline şi una dintre acestea — penicilina V sau fenoximetilpenicilina — s-a dovedit a fi cea mai bună penicilină perorală [4]. La prepararea ei prin biosinteză se foloseşte ca precursor acidul fenoxiacetic.



Acid fenilacetic Acid fenoxiacetic

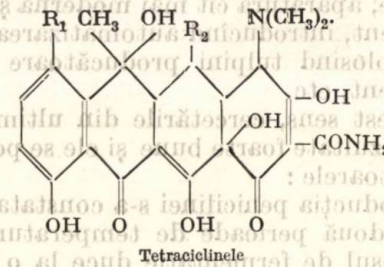


Peniciline

Penicilina G (benzilpenicilina) R = $C_6H_5 - CH_2 -$
Penicilina V (fenoximetilpenicilina) R = $C_6H_5 - OCH_2 -$

Penicilina V este stabilă la acizi şi poate fi administrată pe cale bucală, fără a fi distrusă de sucul gastric. Acest nou produs, care a putut fi obţinut pe scară de laboratar şi la Institutul de cercetări antibiotice, este pe cale de a înlocui în mare măsură chiar şi penicilina G cristalină injectabilă.

Prin modificarea cantităţilor de bromură de sodiu din mediul de cultură se poate obţine cu ajutorul lui *Streptomyces aureofaciens* unul din cele trei antibiotice din clasa tetraciclinelor (aureomicină, teramicină şi tetraciclină), sau toate trei odată [5]. De asemenea, sărăcirea mediului de cultură în ioni clor, duce direct la obţinerea tetraciclinei în loc de aureomicină. În acest sens se abordează şi la Institutul de cercetări antibiotice o serie de cercetări.



Tetraciclinele

Aureomicina (clortetraciclina)	$R_1 = Cl$ $R_2 = H$
Teramicina (oxitetraciclina)	$R_1 = H$ $R_2 = OH$
Tetraciclina	$R_1 = H$ $R_2 = H$
Bromtetraciclina	$R_1 = Br$ $R_2 = H$

Adîncirea proceselor de biosinteză din producţia de antibiotice a început să se facă cu mijloacele cele mai moderne de investigaţie şi este cert că ele vor duce într-o etapă viitoare la îmbunătăţirea procedeelor de fabricaţie.

Folosirea izotopilor radioactivi în procesul de fermentaţie al penicilinei a dus la concluzia că: 80% din sulful penicilinei provine din cisteină, cisteina şi într-o mică măsură glicocolul se includ în ciclul β—lactamic, cisteina fiind un precursor important şi direct al penicilinei, [6].

Electroforeza şi cromatografia au permis urmărirea metabolismului diferitelor substanţe din mediul de cultură pînă la obţinerea penicilinei şi izolarea şi identificarea unor glucide, acizi aminaţi, acizi organici, etc. Cercetările începute pe această linie în Institutul de antibiotice se arată a fi foarte promiţătoare.

Totodată cunoaşterea mai în amănunt a proceselor enzimatice şi identificarea enzimelor care au un rol în biosinteza antibioticelor vor lămuri multe necunoscute şi vor duce poate la posibilităţi noi de dirijare şi activare a producerii de antibiotice.

Obţinerea procainpenicilinei şi înfiolarea unor anumite antibiotice care nu se pot steriliza la cald, necesită camere sterile cu utilaj steril şi o mînuire sterilă a diferitelor faze de lucru, ceea ce implică utilaj şi manoperă greoaie, legată de cheltuieli mari. De curînd la Michigan s-a pus în funcţiune pe scară industrială o instalaţie de sterilizare la rece a medicamentelor cu ajutorul unui fascicol de electroni, produşi de un generator electric de tip Van de Graaf. Într-o fracţiune de secundă sînt ucise toate microorganismele aflate în substanţă, fără ca produsul medicamentos să-şi piardă calităţile terapeutice, [7].

Introducerea acestui sistem de sterilizare în industria noastră de medicamente va fi de un mare folos.

Automatizarea diferitelor faze de fabricaţie şi în special a condiţionării produselor antibiotice a ajuns astăzi atît de avansată, încît cei peste 100 de lucrători folosiţi la condiţionarea penicilinei ar putea fi înlocuiţi cu patru tehnicieni care supraveghiază munca executată de aparate automate în care celulele fotoelectrice au un rol preponderent.

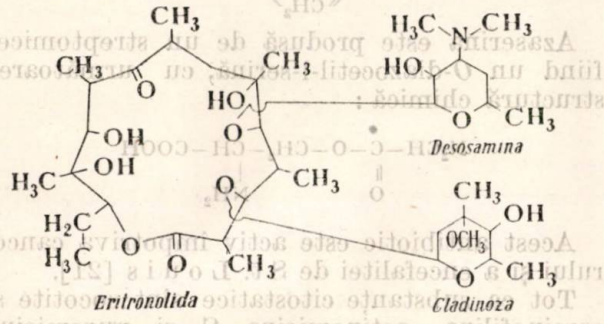
Cîteva încercări în vederea înlocuirii actualului sistem discontinuu de fermentaţie din industria de antibiotice prin fermentaţii continui se arată a fi promiţătoare şi introducerea lor pe scară mare va duce la multe avantaje economice.

*

Folosirea antibioticelor pe scară largă în terapeutica umană a dus la apariţia unor microbi patogeni rezistenţi la antibiotice, astăzi existînd stafilococi care nu mai pot fi distruşi de penicilină [34]. Totodată, utilizarea în special a antibioticelor cu spectru larg de acţiune a dus, prin deranjarea echilibrului biologic din organismul uman la apariţia unor maladii provocate

de microbi sau ciuperci saprofite, microorganisme care în mod obișnuit nu au efecte patologice. Aceste fapte au ghidat cercetările spre găsirea unor antibiotice care să aibă acțiune asupra microbilor deveniți rezistenți ca și la găsirea de substanțe care să inhibe creșterea exuberantă și anormală a unor ciuperci.

Și aceste cercetări au fost încununate de succes și medicina a căpătat noi arme de luptă împotriva germenilor rezistenți la antibiotice. Printre ele se enumeră: eritromicina, un antibiotic roșu produs de *Streptomyces erythreus* care distruge stafilococii rezistenți la penicilină și a cărui structură chimică a fost descoperită de curînd, fiind vorba de două zaharuri (desosamină și cladinoză) legate de eritronolidă (21-carbon-polihidrocetolactonă), [8].



Novobiocina (streptonivicină, PA —93 sau catomicina), produsă de unii actinomiceți ca *Streptomyces spheroides*, *niveus* sau *griseus*, are un spectru larg de acțiune și distruge și microbii rezistenți la alte antibiotice: albomicina, descoperită de savantul sovietic Gauze, și produsă de *Streptomyces subtropicus*, foarte activă față de germenii rezistenți la penicilină și alte antibiotice, etc, [9].

Este cazul să pomenim aici și de noul antibiotic cicloserina (oxamicina sau PA — 94), care este produsă de *Streptomyces garyphalus* și *Streptomyces lavendulae*, și care este socotit ca un „antibiotic paradox" prin faptul că este inactiv pe animal în infecții tuberculoase și foarte activ în clinică. Este vorba de *D*-4-amino-3-izoxazolidonă care a putut fi preparat și prin sinteză chimică [10], [11], [12], [13], [14].

Tot pentru combaterea rezistenței, credem că este necesar să se dea o atenție mai mare antibioticelor și chimioterapicelor cu aplicație locală, în sensul ca pentru tratamente locale să se folosească totdeauna, cînd este posibil, antibiotice care nu sînt utilizate și pentru tratamente generale. În alte țări se folosesc pentru aceasta numeroase antibiotice și chimioterapice ca tirotricina, gramicidina S., bacitracina, neomicina, nitrofuranul, etc.

Cercetările îndreptate spre descoperirea de antibiotice active împotriva unor boli provocate de ciuperci au avut rezultate mulțumitoare și ele se concretizează prin utilizarea în terapeutică a nistatinei (micostatina) produsă de *Streptomyces nurseii* care distruge *Candida albicans* în cîteva zile, în doze zilnice de cîte 500 000 unități la 8 ore, [15] a antimicinei și a flavomicinei.

Și alte antibiotice antifungice au putut fi izolate și studiate cu ocazia acestor cercetări și printre ele pomenim de fungicidină, rimocidină, ascozină, candicidină, filipină, actidionă (cicloheximida), sistomicosină, etc, [15]. Aceste substanțe însă nu au putut intra în terapeutica umană din cauza marei lor toxicități. De aceea, parte din ele sînt utilizate în fitopatologie pentru protejarea și combaterea unor boli ale plantelor provocate de ciuperci parazite. În acest fel agricultura a primit un real ajutor din partea antibioticelor.

*

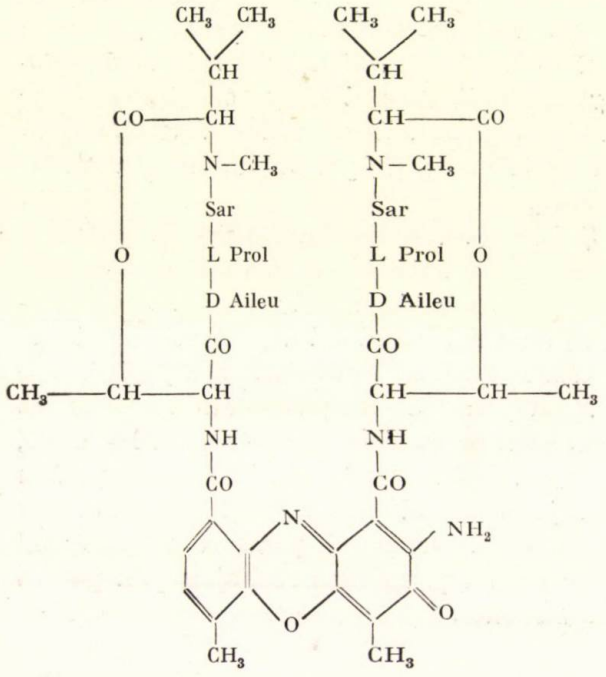
Numeroase cercetări au fost întreprinse în diferite țări în vederea atenuării acțiunilor toxice pe care le au unele substanțe antibiotice, fapt care împiedică sau limitează folosirea lor în terapeutica umană.

Astfel, gramicidina, care ca și majoritatea antibioticelor de natură peptidică, este toxică pentru organismul uman, a fost transformată într-un nou produs hidroximetil-gramicidina, denumită și argicilină, care păstrează proprietățile antimicrobiene ale gramicidinei fiind în același timp și de patru ori mai puțin toxică decît aceasta, [16].

Efectele toxice legate de utilizarea în cantități masive a streptomicinei (surzenie, pierdere de echilibru, etc) au putut fi jugulate prin punerea la punct a unui nou derivat al streptomicinei, pantotenatul de streptomicină [17].

Cloromicetina (cloramfenicol sau clorocid) se poate injecta astăzi grație obținerii pe cale sintetică a esterului ftalic al cloromicetinei, succinatului și palmitatului de cloromicetină, săruri solubile și netoxice ale acestui antibiotic atît de folosit în infecțiile căilor urinare [18].

Un succes deosebit îl reprezintă faptul că actinomicina descoperită cu mulți ani înainte de Waksman și care era foarte toxică a putut fi obținută de către școala lui Domagk ca actinomicină C sau sanamicină, care este suportată de organismul uman chiar în doze considerabile [31].



Actinomicina C (Sanamicina)

Sar=Sarcozină; L Prol=L-prolină; D Aileu=D-alloisoleucină

Aceste rezultate încurajatoare fac ca astăzi să nu se mai părăsească un antibiotic ca fiind toxic, ci să se cerceteze mijloacele prin care să i se reducă sau elimine acest defect.

*

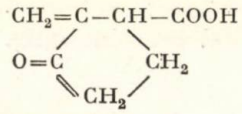
Succesul deosebit obținut în vindecarea a numeroase boli microbiene cu ajutorul antibioticelor a dat un stimulent deosebit cercetătorilor în vederea obținerii de substanțe antibiotice care să acționeze și asupra bolilor provocate de alte cauze cum sînt virozele, tripanosomiazele și cancerul.

Maladiile provocate de virusuri mari (psitacoze, etc) pot fi combătute cu ajutorul antibioticelor cu spectru larg de acțiune (tetraciclinele), dar virozele produse de virusuri mici (gripa, poliomielita, etc) au rămas încă fără un tratament antimicrobian specific.

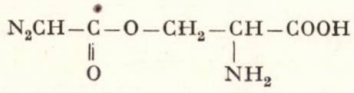
În ultimul timp s-au descoperit și pus în fabricație antibiotice cu acțiune asupra unor protozoare patogene (tripanosomiaze, etc). Astfel, stilomicina vindecă în circa 10 zile boala somnului produsă de *Tripanosoma gambiensae*; fumagilina vindecă dizenteria amoebiană, iar puromicina vindecă unele tripanosomiaze și se pare că este activă și împotriva unor forme de cancer. Aceasta din urmă care are un nucleu purinic, servește și ca model de substanță de sinteză cu acțiune anticancerasă [19].

Cercetările din ultimii ani asupra chimioterapiei anticanceroase au dus la obținerea și identificarea unor substanțe care, chiar dacă nu au putut domina complet procesele neoplazice, au putut totuși să întîrzie considerabil dezvoltarea lor și deci să prelungească în diferite măsuri viața bolnavilor. Și antibioticele își au rolul lor în această luptă:

Sarcomicina, descoperită în Japonia de Umezawa și colab. — este produsă de către *Streptomyces eritro-chromogenes* și este utilizată cu unele rezultate în cancerul incipient. Ea este un acid 2-metilen-3-cetociclopentan carboxilic avînd următoarea structură [20]:



Azaserina este produsă de un streptomicet fiind un *O*-diazocetil-l-serină, cu următoarea structură chimică:



Acest antibiotic este activ împotriva cancerului și a encefalitei de St. Louis [21].

Tot ca substanțe citostatice sînt socotite și carcinofilina, actinomicina C și puromicina despre care s-a vorbit mai sus.

*

În ultima vreme, datorită extinderii cercetărilor asupra posibilității de folosire al acestor substanțe și în alte domenii decît în medicina umană, s-a ajuns la utilizarea pe scară largă a antibioticelor atît în medicina veterinară, cît și în fitopatologie și agrotehnie. Aplicarea antibioticelor în alte domenii întrece astăzi în S.U.A. folosirea lor în medicina umană.

Tratamentul bolilor animalelor cu antibiotice a dus la revizuirea majorității indicațiilor terapeutice anterioare „astfel că numai puține dintre ele sînt în vigoare" [23]. Mastita vacilor care duce la pierderi mari de lapte, diareea albă a viteilor ce produce o mare mortalitate, ca și majoritatea maladiilor animalelor, se pot vindeca astăzi cu ajutorul antibioticelor și în special al tetraciclinelor.

Numeroase cercetări de laborator au dovedit că doze mici, subbacteriostatice, de antibiotice au un efect stimulator asupra creșterii unor microorganisme [22], totuși abia în 1952 Nickell a făcut prima comunicare privind acest efect asupra plantelor și țesuturilor vegetale. Pe de altă parte experiențe duse timp de 9 ani cu antibiotice introduse în hrana viteilor, în proporție de 1 : 500 000 au dus la o serie de

concluzii de o deosebită importanță economică și ele constau în următoarele: viteza de creștere a porcilor și păsărilor este cu 10—15% mai mare decît la martori; coeficientul de folosire a hranei se mărește; se previn și jugulează turburările gastro-intestinale la animalele tinere, scăzînd simțitor pierderile; determină o omogenizare a animalelor în privința dezvoltării corporale, acționînd în deosebi asupra exemplarelor slab dezvoltate [23].

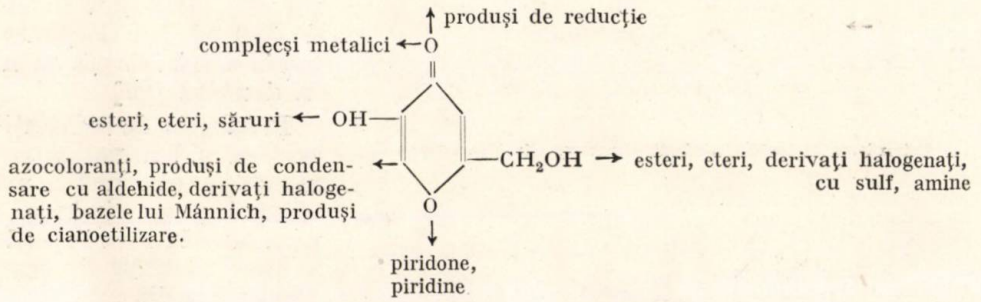
Și în bolile plantelor antibioticele au dat rezultate foarte bune. Astfel, folosirea agrimicinei (amestec de teramicină și streptomicină) a dus la dispariția unor boli ale cartofului și de aci la o creștere a randamentului producției pe hectar. Numeroase antibiotice produse în special de actinomicete, s-au dovedit a avea proprietăți antifungice care încercate pe culturi și plante bolnave au dat rezultate foarte bune: filipina produsă de *Streptomyces filipinensis* protejează și vindecă plantele atacate de ciuperci parazite; actidiona sau cicloheximida produsă de *Streptomyces griseus* a fost aplicată cu succes în combaterea făinării la fasole, meri, ceapă, bob, pătarea frunzelor de cireși, rugina mentei, putregaiul brun al piersicilor, etc [37]. Tot rezultate bune au dat și ascosina, fungicidina, rimocidina, thiolutina, etc.

Conservarea unor alimente și furaje cu ajutorul antibioticelor a dat reale economii. Astfel, înmuierea legumelor verzi în soluții slabe de teramicină sau streptomicină, înainte de a fi ambalate, a dublat durata lor de conservare; pierderile ce existau prin stocaj și transport la o serie de plante de furaj și care se ridicau pînă la 20%, se pot reduce la minimum; timpul de păstrare al laptelui pasteurizat a crescut de la 2—3 zile la cîteva săptămîni, iar adaosul de 10 mg antibiotice la litrul de ghiață întîrzie descompunerea peștelui [24].

Față de aceste perspective economice ce au apărut prin folosirea antibioticelor în diferite domenii ale agriculturii, în U.R.S.S. Direcția Sanitar-veterinară din Min. Agriculturii a dat instrucțiuni colhozurilor și sovhozurilor pentru folosirea antibioticelor în avicultură și creșterea porcilor [35]; iar în S.U.A. circa 20 institute se ocupă în prezent cu cercetarea activității antibioticelor în combaterea bolilor plantelor. Și la noi, la inițiativa Institutului de antibiotice s-a început o serie de lucrări, în colaborare cu diferite organe ale Ministerului Agriculturii în vederea combaterii unor boli la plante și animale și a folosirii deșeurilor de la industria de antibiotice ca adaos la hrană și ca îngrășămînt agricol.

Antibioticele și-au găsit utilizarea nu numai în agricultură, ci și în alte domenii. De curînd firma „Pfizer" a început să producă industrial acidul kojic, un antibiotic rezultat din fermentația zahărului de către *Aspergillus orizae*. Această substanță care nu și-a găsit utilizare în terapeutică din cauza toxicității sale, servește la prepararea unor rășini sintetice, a unor produși de condensare cu aldehide, derivați halogenați, piridone și piridine, coloranți azoici de foarte bună calitate și la prepararea unor cosmetice.

Calitatea deosebită a acestei substanțe rezidă însă în ușurința cu care poate da complecși metalici chelați în poziția 4 și 5 a nucleului,



Acidul Kojic

complecși care se folosesc astăzi pe scară mare ca anticatalizatori și antioxidanți, la împiedicarea rîncezirii grăsimilor și pentru eliminarea durității apei. De asemenea, ei servesc și la conservarea medicamentelor combătînd acțiunea nocivă a urmelor de metale aflate în aceste produse sau ambalajele lor [25].

Și acidul aspergilic poate servi la obținerea acestor complecși chelați.

*

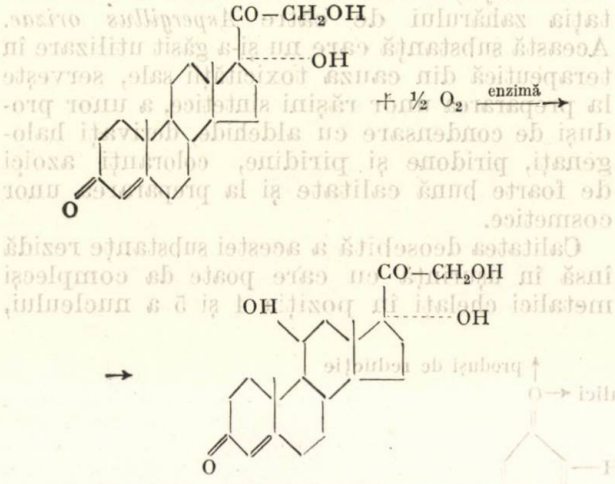
În ultima vreme procedeele de biosinteză și-au găsit o largă utilizare și în alte domenii decît în producția de antibiotice. În acest sens se obțin pe scară industrială diverși acizi organici, solvenți, vitamine, iar steroizii sînt convertiți spre produse de mare valoare și utilitate (hormoni).

Biosinteza, spre deosebire de sinteza chimică, folosește catalizatori speciali, enzimele, care au o înaltă complexitate și specificitate.

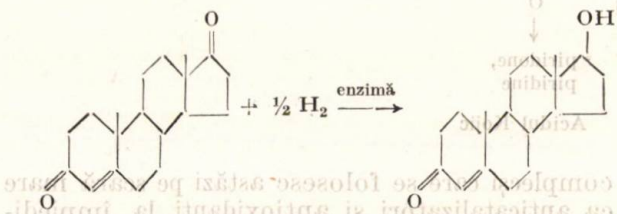
Ei nu cer presiuni mari de zeci sau sute de atmosfere ci se mulțumesc cu o temperatură mică (20°—30°) și un mediu de cultură optim. Așa cum am mai spus, biocatalizatorii sînt folosiți astăzi și pentru simplificarea unor procedee de sinteză înaltă care se execută foarte greu. Mîna și creerul chimistului sînt înlocuite cu „creerul" unui microorganism care produce catalizatorul necesar.

În 1955 s-a descris o transformare microbiologică nouă, 1,2 - dehidrogenarea selectivă a steroizilor [9].

Astfel, cu ajutorul unor enzime produse de diferite microorganisme din genul *Rizopus*, *Aspergillus* şi *Streptomyces* se poate reliza hidroxilarea corticosteronei în hidrocortisonă sau reducerea androstenedionei în testosteronă [26]



Hidroxilarea 11-desoxi-17 α hidroxicorticosteronei în hidrocortisonă



Reducţia Δ 4-androstenedionei în testosteronă

Cu ajutorul lui *Fusarium solani* s-a obţinut prednisona (1-dehidrocortisonă). Importanţa acestei dehidrogenări microbiologice selective constă în aceea că ea dovedeşte că, cortisona şi hidrocrotisona pot fi transformate cu un randament mare în prednisonă şi prednisolonă, noi hormoni antiartritici foarte activi care au cîştigat o utilizare clinică largă. Astăzi marile firme Schering, Merck, Pfizer şi Upjohn au introdus această metodă în industria pentru obţinerea de noi steroizi (hormoni).

Cercetări numeroase făcute în acest domeniu în care biocataliza şi biosinteza şi-au găsit o mare utilizare au dus la următoarele rezultate :

Prin incubarea progesteronei cu *Colleotrichum antirrhini* s-a obţinut 15 α - hidroxiprogesteronă ; cu ajutorul unor specii variate de *Peziza* şi *Curvularia* s-a obţinut prima oară 7 - hidroxilarea steroizilor folosind 11 - deoxicorticosteronă, iar în ultima vreme unii cercetători au dovedit că proprietatea de a transforma progesterona în 11 - hidroxi-progesteronă este o calitate comună genului *Aspergillus* [32].

Procesele de fermentaţie realizate cu ajutorul unor microorganisme speciale duc şi la obţinerea unor vitamine a căror sintetizare este încă imposibilă sau neeconomică.

Astfel, riboflavina este produsă industrial prin fermentaţie de către microorganismul *Eremothecium ashbyi*, iar în ultima vreme s-a văzut că poate fi produsă şi de către *Clostridium aceto-butylicum*. Producţia de riboflavină a putut fi ridicată la 1,35 γ/ml de soluţie nativă cu ajutorul acidului succinic sau a derivaţilor săi.

Vitamina B_{12} se obţine tot printr-un proces fermentativ, fie cu ajutorul unei fermentaţii dirijate cu un microorganism specific (*Streptomyces olivaceus*), fie ca un produs secundar al unor alte fermentaţii (după obţinerea streptomicinei sau aureomicinei sau din excremente de animal fermentate natural). În general se obţine un randament de 2—4 mg la litru.

În ultima vreme dextranul, înlocuitor de plasmă, atît de utilizat astăzi în clinică, se prepară tot cu ajutorul unor procese fermentative şi costul său a ajuns foarte redus pentru un flacon de 500 ml. Microorganismul *Leuconostoc mesenteroides* transformă prin polimerizare glucoza în dextran [26].

Producţia de solvenţi organici, respectiv de acetonă şi butanol, se realizează astăzi prin fermentaţie continuă, mărindu-se mult randamentul şi scurtîndu-se timpul de fermentaţie prin introducerea în mediul de cultură de melasă a unor cantităţi de ser de lapte (2—20 kg la 100 litri mediu).

Cercetările întreprinse în ultimii 2 ani asupra proceselor fermentative au tins spre folosirea la maximum a produselor metabolice ce pot rezulta dintr-o singură fermentaţie. Se ştie că *Streptomyces griseus* produce în acelaşi timp streptomicină, griseină şi actidionă, iar de curînd s-a dovedit că un streptomicet poate produce un antibiotic bazic, vitamină B_{12} (peste 0,8 γ/ml) şi transformă progesterona în 16 α - hidroxiprogesteronă cu un randament de 30—40% [27].

***

Succinta prezentare a ultimelor realizări în domeniul antibioticelor, de care am căutat în limita posibilităţilor noastre, să legăm şi perspectivele ce decurg din aceste cercetări, duce la concluzia atît pentru Institutul de cercetări antibiotice, cît şi pentru ramurile înrudite de cercetare, că trebuie să pornim cu paşi repezi pe urmele ţărilor avansate.

„Cercetările în domeniul antibioticelor au antrenat una dintre cele mai extraordinare munci colective organizate vreodată, înaintea cercetărilor atomice", spune prof. Martin Frobisher [28] şi succesele noi obţinute într-un timp atît de scurt se datoresc tocmai acestei uriaşe munci. Oamenii de ştiinţă au întrevăzut marile foloase care se pot trage din studiul microorganismelor şi în toate ţările se alocă sume mari pentru continuarea acestor cercetări.

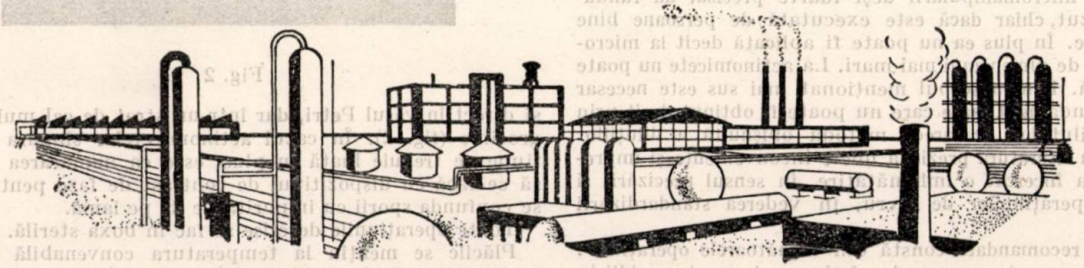
Microorganismele sînt capabile de reacţii metabolice de-a-dreptul suprinzătoare. Ele pot ataca

substanțe inerte ca hidrocarburile alifatice și hidrocarburile aromatice; anumite bacterii din sol transformă anual 10 milioane tone de azot din aer în amoniac [29]. Pentru a putea folosi practic toate aceste proprietăți ale microorganismelor trebuie să cunoaștem bine mecanismul acestor transformări metabolice și natura enzimelor care le catalizează. Aici este viitorul, căci din aceste cercetări vor decurge aplicații industriale cu totul neașteptate.

Aceasta deoarece antibioticele care împreună cu aviația, radioul, televiziunea, materiile plastice, motoarele cu reacție și energia atomică, sînt socotite printre factorii care au contribuit în acest secol la progresul revoluționar științific realizat, trebuie să propășească și în țara noastră.

Bibliografie

[1] *Haken W*: Mirkoben-Helfer der Chemiewirtschaft — Chem. ind. VIII/august 1956.
[2] *Owen* și *Johnson*: Appl. microbiol. 3, 375, 1955.
[3] *Di Accadia*: Abstracts, Third International Congress of Biochemistry, p. 150, Brussels, 1955.
[4] *Brandl E.* și col.: Wien med. Wochschr., 1953, 103, p. 602.
[5] *Sensi P.* și col.: „Un nuovo antibiotico, la bromtetraciclina", Il Farmaco, vol. X, nr. 6 (ed. sc.,), p. 337.
[6] *Gordon M.* și col.: „An isotope dilution assay for total penicillins", Analyt. Chem., 1954, 26, 7, 1205 1210.
[7] * * *: La chimica e l'Industria, anno 38, nr. 3/1956, p. 237.
[8] * * *: Chemical and Engin. News, 22 oct., 1956, p. 5138.
[9] *Beesch C. S., Shull, G. M.*: „Fermentation", Ind. and Eng. Chem., vol. 48, nr. 9, 1956, partea II
[10] *Harned R. L.* și col.: Antib. and Chemother., 5, 204, 1955.
[11] *Harris D. A.* și col.: Antib. and Chemother., 5, 183, 1955
[12] *Shull D. M.* și col.: Antib. and Chemother., 5, 398, 1955.
[13] *Stammer* și col.: J. Amer. Chem. Soc., 77, 2346, 1955.
[14] *Mulinos M. G.*: „Antibiotics Annual" p. 131, 1956, Medical Encyclopedia, New-Yor.k
[15] * * *: Il Farmaco, vol. X, fasc. II (ed. pr.), p. 644, 1956.
[16] * * *: „Un nouvo antibiotico: l'argicillina", Îl Farmaco, (ed. prat.), vol. XI, nr. 8/1956, p. 476—477.
[17] *Ducrot R., Lean O., Cosar, C.*: „Protective action of pantothenic acid against toxic effects of streptomycin and dihydrostreptomycin", Antib. and. Chemoth., 1956, p. 404.
[18] *Concilio C.*: „Un nou derivat hidrosolubil de cloromicetină", Il Farmaco, vol. XI, nr. 1 (ed. sc.), 1956.
[19] * * *: Il Farmaco , vol. X, nr. 11 (ed. pr.) 1956.
[20] *Hooper I. R.* și col.: Antib. and Chemother., 5, 1955.
[21] *Santamaria L.*: „Azione dell'azaserina", Il Farmaco vol. X, nr. 11 (ed. sc..), p. 897, 1955.
[22] *Greceanu I., Gherondache C.*: „Acțiunea penicilinei asupra bacilului Koch", Rev. de Ftiziologie, nr. 1/1951.
[23] *Licperta E., Furtunescu Al., Surdan C.*: „Sulfamidele și antibioticele în medicina veterinară", Edit. Agro-Silvică, București, 1956.
[24] * * *: „L'emploi des antibiotiques pour la conservation des aliments", Chimie et Industrie, vol. 74, nr. 6, p. 1257, dec. 1955.
[25] * * *: La Chimica e l'Industria, nr. 1/956 p. 42.
[26] *Elmer Gaden* Jr.: „Chemical technology of fermentation, Chem. Engin., 1956, p. 159.
[27] *Perlman* și col.: J. of Barteriology, 69, 347, 1955.
[28] *Frobisher Martin*: Fundamentals of microbiology, Ed. Philadelphia, 1954, p. 250.
[29] *Chain E. B.*: „Sviluppi della chimioterapia baterica" Rendiconti Instituto superiori di Sanita, Roma, 1955, vol. XVIII, partea I—II, p. 115-148.
[30] *Marti Ibanez*: din discursul ținut la Simpoziomul asupra Antibioticelor din Washington, 1955.
[31] *Vogel A.*: Die Antibiotika, Nürnberg, 1954.
[32] *Dulaney E. L.* și col.: „Hydroxylation of steroids, principally progesterone by a strain of Aspergillus ochraceus", Mycologia, vol. XXVII, nr. 4, 1955, p. 464.
[33] * * *: Angew. Chem., 67, 21, 1955.
[34] *Gherondache* C., : „Antibioticele și practica medicală" Rev. St. Medicale, nr. 8/1951.
[35] *Poleacov A. A.*: Veterinaria, 1956, p. 136—154.
[36] * * *: „Antibiotiki", rev. sovietică de culegeri de articole și referate, 1954—1956.
[37] *Mc. Clure T. T.*: Phytopath., 42, 14, 1952.



CONSERVAREA ŞI SELECŢIONAREA TULPINILOR PRODUCĂTOARE DE PENICILINĂ

Dr. ANA HULEA, GABRIELA BOLTAŞU, SILVIA JURBIŢĂ, ESTERA GRÜNBERG, CONSTANŢA LOGOFETESCU

OBŢINEREA oricărui antibiotic este condiţionată, în ultimă analiză, atît din punct de vedere calitativ, cît şi din punct de vedere cantitativ, de activitatea metabolică a tulpinii producătoare.

De aceea, îndată ce se obţine o tulpină cu o activitate mare, problema conservării şi selecţionării acesteia în vederea menţinerii calităţilor ei, constituie o problemă cheie într-o industrie de antibiotice.

În acest scop, laboratorul de micologie al Institutului a experimentat în cursul anului trecut mai multe metode de conservare ale tulpinii producătoare de penicilină, după cum urmează :

O metodă de uscare sub vid la temperatură scăzută dată de amestecul ghiaţă-sare.

O metodă de conservare în pămînt folosind pentru uscare clorura de calciu.

O metodă de conservare sub ulei steril de parafină.

O metodă de liofilizare.

Rezultatele încercărilor efectuate au permis să se studieze comparativ avantajele şi dezavantajele acestor metode şi ca urmare să se adopte metoda de conservare prin liofilizare.

Această metodă poate fi aplicată în genere unui număr mare şi variat de microorganisme cu condiţia de a se stabili substratul cel mai favorabil pentru conservare şi timpul necesar uscării fiecărui substrat. Pentru conservarea conidiilor acestei tulpini s-au încercat 7 substraturi, unele solide (pămînt, nisip, talc) şi altele sub formă de soluţie (caseină, hidrolizat de caseină, gelatină, ser de cal). Timpul de uscare optim, lucrînd cu aparatul tip MS 104 Usifroid, a fost stabilit la 8 ore, obţinîndu-se în toate cazurile un procent de umiditate sub 1%.

Materialul liofilizat a fost verificat din punct de vedere morfologic şi fiziologic imediat după liofilizare, cît şi după 2—3 luni. Dintre substraturile încercate, cele mai convenabile din punct de vedere al menţinerii viabilităţii conidiilor, s-a dovedit soluţia de gelatină 2 :1000 şi hidrolizat de caseină 5 :1000. Caracterele morfologice şi activitatea antibiotică a culturilor rezultate din conidiile liofilizate nu au fost influenţate de nici unul din substraturi.

Numai capacitatea fermentativă a suferit unele modificări în funcţie de substraturile folosite, în general micşorîndu-se. Glucoza adăugată diferitelor substraturi, contrar unor indicaţii din literatură, a influenţat negativ viabilitatea conidiilor.

Rezultate bune s-au obţinut şi cu metoda conservării sub ulei care poate fi folosită în lipsa unui aparat de liofilizare.

Datorită faptului că însuşirile fiziologice preţioase pentru industrie ale culturilor de microorganisme, pot scădea după un număr oarecare de repicări pe medii nutritive bogate, se practică selecţionarea de culturi monosporale dat fiind potenţialitatea diferită a sporilor dintr-o colonie. Această selecţionare se poate face prin două metode clasice :prin micromanipulare şi prin diluţii succesive.

Metoda micromanipulării deşi foarte precisă, dă randament scăzut, chiar dacă este executată de persoane bine specializate. În plus ea nu poate fi aplicată decît la microorganisme de dimensiuni mai mari. La actinomicete nu poate fi utilizată. Pentru scopul menţionat mai sus este necesar însă un randament mare care nu poate fi obţinut decît prin metoda diluţiilor. Deoarece metoda obişnuită a diluţiilor indicată în literatură prezintă unele inconveniente şi impreciziuni, s-a încercat o îmbunătăţire, în sensul precizării şi uşurării operaţiunilor de lucru, în vederea standardizării ei.

Metoda recomandată constă din următoarele operaţiuni : se face o suspensie nu prea deasă de spori sau de conidii în 10 ml apă sterilă. Se numără sporii la o cameră tip Groch sau Bürker, şi se calculează cîţi spori se găsesc într-un ml suspensie. Se fac apoi atîtea diluţii în apă sterilă, pînă ce se obţin 10—15 spori/ml. Ultima diluţie, nu se mai face în apă, ci în mediu nutritiv agarizat, menţinut în stare fluidă

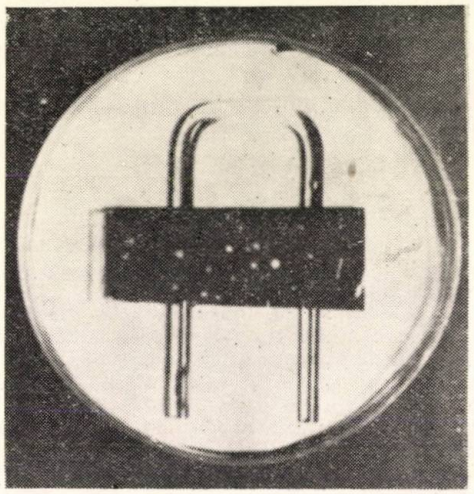


Fig. 1

într-o baie de apă încălzită la 45°C. Din această suspensie se răspîndeşte cu o pipetă sterilă cîte 1 ml pe lame de sticlă sterile, aşezate pe fundul a cîte unui vas Petri căptuşit cu hîrtie de filtru umezită (fig. 1). Suspensia se poate distribui

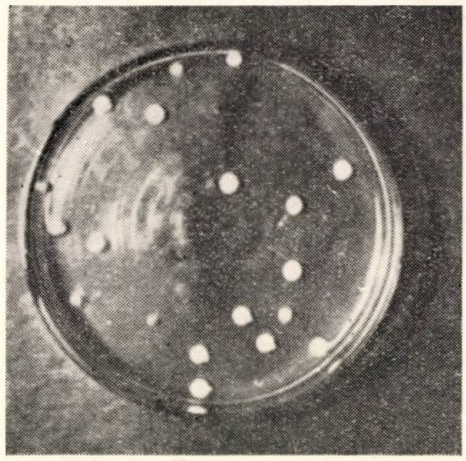


Fig. 2

şi direct în vasul Petri, dar într-un strat de cel mult 1 mm grosime (fig. 2). În cazul actinomicetelor singura precauţiune ce trebuie luată în plus, este ca numărarea sporilor să se facă cu dispozitivul de contrast de faze pentru a nu se confunda sporii cu impurităţile de pe lamă.

Toate operaţiunile descrise se fac în boxa sterilă.

Plăcile se menţin la temperatura convenabilă organismului, timp de 3—4 zile, pînă ce coloniile încep să devină aparente. Atunci se ridică cu acul şi se trec în tuburi cu mediu înclinat.

Metoda diluțiilor îmbunătățită de noi poate fi utilizată de orice cercetător, chiar mai puțin experimentat, dă randament mare în timp scurt (în 1—2 ore se pot face cîteva zeci de plăci) cu preciziuni pînă la 95%, nu necesită aparatură deosebită de aceea obișnuită în orice laborator de cercetare și — ceea ce este foarte important — poate fi aplicată și în cazul microorganismelor de dimensiuni foarte mici, cum sînt actinomicetele, bacteriile, ș.a.

PREPARAREA PENICILINEI G PE MEDIUL DE FERMENTARE FĂRĂ LACTOZĂ

Dr. M. MILȘTOC și EUGENIA DRĂGOI

O SERIE de cercetări efectuate în diferite țări au arătat preocuparea care există, în ultimii ani, pentru înlocuirea lactozei din mediul de fermentație al penicilinei. Ele au avut drept scop, fie mărirea productivității, fie reducerea prețului de cost.

Astfel M. Johnson [3] a reușit să obțină 1 520 U/ml penicilină, prin adăugarea continuă, într-un mediu fără lactoză, a glucozei, cu o viteză orară care permite o concentrație de 0,42%. Folosirea zaharozei a dat rezultate mai slabe.

Soltero F. și Johnson M. [5] au comunicat că în toate cazurile în care ei au folosit un mediu cu adăugarea continuă de glucoză, au obținut concentrații mai ridicate de penicilină în filtratele native. Uneori s-au realizat chiar 2 285 U/ml. Ei trag totuși concluzia că activitatea medie a filtratelor nu s-a deosebit prea mult de cea care se realiza cu mediile în care se găsea și lactoza.

Experiențe similare au fost făcute și în condiții semi-industriale [2].

Perlman D. a propus substituirea cu succes a lactozei cu lipide, în cantitate de 0,75% [4].

O serie de acizi grași au fost încercați cu succes de F. Dentice di Accadia ș.a. [1].

În general metodele preconizate prevăd fie o automatizare a aparaturii pentru introducerea glucozei cu o anumită viteză pe oră, fie că nu fac decît să înlocuiască o materie primă cu alta.

Pe baza acestor lucrări și ținînd seama de faptul că la noi prețul de cost al lactozei este mai ridicat decît al glucozei, ne-am propus să stabilim posibilitatea și condițiile în care putem substitui lactoza prin adăugarea periodică a glucozei în fabricația penicilinei.

Pentru a stabili mai întîi în ce măsură prezența sau absența lactozei influențează biosinteza penicilinei, am experimentat două formule de mediu, în comparație cu un mediu clasic de producție a penicilinei, considerat martor (M).

Celelalte două medii s-au deosebit numai în ceea ce privește sursa de zahăr. În mediul I s-a adăugat numai glucoză, iar în mediul II numai lactoză, în cantitate totală de 2,5%. Mediile erau repartizate în baloane cu capacitatea de 500 ml, cîte 60 ml și care după însămînțare se puneau la un agitator mecanic avînd 100 rot/min.

Însămînțarea acestor medii s-a făcut cu un inocul vegetativ provenit din sporii de *Penicilium chrysogenum*.

Rezultatele obținute cu aceste trei medii, privind producerea penicilinei și care reprezintă media activității antibiotice maxime obținută în 5 experiențe, sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Activitatea maximă în antibiotic obținută pe mediul I și pe mediul II — U/ml

Nr. exp.	Mediul I U/ml	Mediul II U/ml	Martor U/ml
I	932	926	1 190
II	969	1 042	1 130
III	666	888	925
IV	666	1 188	1 070
V	830	1 000	1 177

De asemenea, este interesant de redat curba consumului glucidic.

Din urmărirea consumului de hidrați de carbon și a dezvoltării ciupercii, s-a desprins concluzia că pentru întreținerea activității vitale a miceliului și deci a producerii penicilinei, cantitatea totală de hidrați de carbon nu trebuie să coboare sub 0,1%, deoarece sub acest procent începe procesul de autoliză. Aceasta duce la inactivarea sau împiedecarea producerii antibioticului.

Mediul pe care l-am preparat ulterior (III) a avut aceeași formulă de bază, numai că inițial am adăugat, ca sursă de

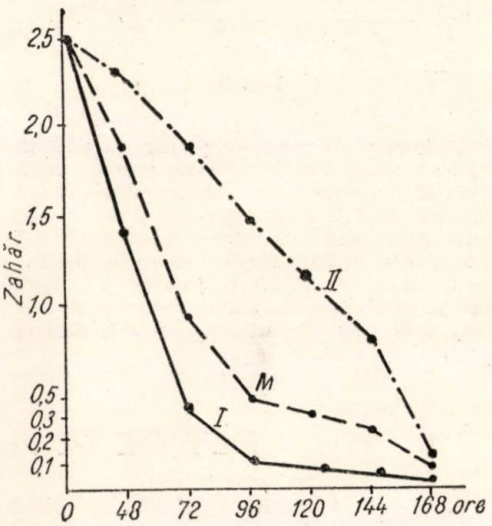


Fig. 1

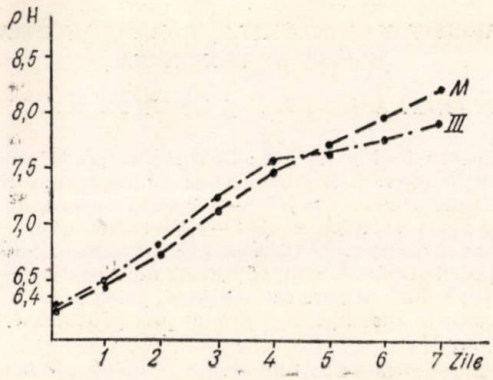


Fig. 2

zahăr, 0,5% glucoză. Pentru a oferi un plafon minim necesar de zahăr, am început după 48 de ore de fermentație, să adăugăm cîte 2 ml dintr-o soluție de 20% glucoză, timp de 4 zile. Adăugarea s-a făcut la fiecare 24 ore, cînd concentrația în hidrați de carbon a mediului ajungea la 0,1%.

În fig. 2 se indică variația *p*H-ului în funcție de timp la mediul (III) și la martor.

În fig. 3 se indica variația concentrației de hidrați de carbon, în funcție de timp, pentru mediul (III) și martor.

În fig. 4 se indică variația concentrației în penicilină în funcție de timp pentru mediul (III) și martor.

În condiţiile de lucru descrise s-a obţinut o concentraţie în penicilină între 900—1 200 U/ml.

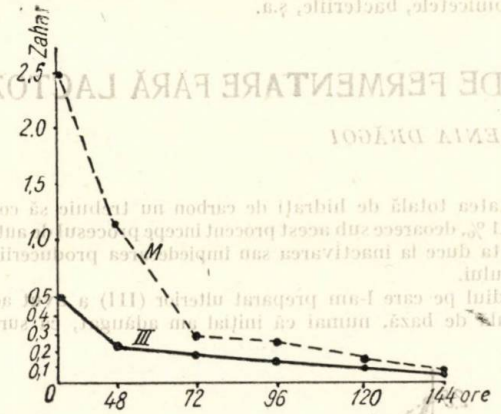


Fig. 3

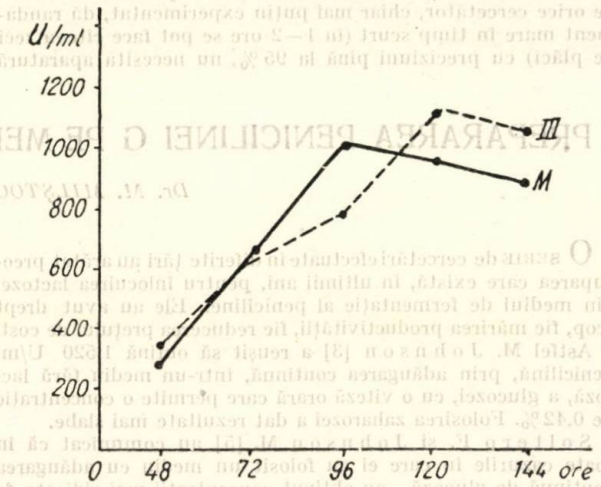


Fig. 4

În concluzie se poate spune că prepararea unui mediu în care iniţial s-a adaugat 0,5% glucoză, permite desfăşurarea unui proces de fermentaţie asemănător celui care are loc în mediul martor, dacă în timpul procesului de fermentaţie se completează restul pînă la cantitatea totală de 2,5% folosind o soluţie de glucoză de 20%, care se adaugă fracţionat.

Aplicarea acestei modificări în procesul de producţie al penicilinei pe scară de pilot a fost încercată de fabrica de antibiotice, unde s-au obţinut şarje cu activităţi de peste 2 000 U/ml.

Bibliografie

[1] *Dentice di Accadia F.* : Rendiconti 1955, v. 12., pag. 1208
[2] *Hosler P, şi Johnson M,:* Ind. Eng. Chem. 1953, V. 45/4 pag. 871
[3] *Johnson M.* : Appll. Microb. 1953, v. 1./4 pag. 208.
[4] *Perlman D şi Langykke M.* : Brev. S.U.A. 164, 1567, 1953.
[5] *Soltero F. şi Johnson M.* : Appl. Microb, 1954, v. 2/1 pag. 41.

METODE DE PURIFICARE A PENICILINEI

SĂRURILE alcaline ale penicilinei G insuficient purificate, prezintă inconveniente la aplicarea lor clinică. De aceea se preconizează purificarea lor prin recristalizări. prin treceri printr-o sare organică intermediară sau prin adsorbţia impurităţilor.

În cadrul Institutului s-au abordat toate aceste tipuri de purificări. În cele ce urmează se dau note rezumative asupra rezultatelor obţinute.

PRECIPITAREA IMPURITĂŢILOR DIN SOLUŢIA APOASĂ DE PENICILINĂ

Ing. MARIANA IONESCU şi ing. RITA WAITMAN

T. Korzybsky [1] şi Seigo Hosoya [2] precipită impurităţile colorate, heptilpenicilina şi substanţele neantibiotice, prin acidularea la *p*H 3—4 a soluţiei apoase de penicilină sau prin acidulare la *p*H 3—3,4 şi adaos de 10% NaCl. Se susţine că precipitatul voluminos ce se formează şi care trebuie repede îndepărtat, conţine factorul dureros din preparatele de penicilină. Se pare că odată cu precipitarea are loc un fenomen de adsorbţie la suprafaţa precipitatului, a unora din impurităţi.

În lucrarea de faţă a fost necesar să se stabilească condiţiile exacte de lucru, concentraţia soluţiei apoase, temperatura şi *p*H-ul de regim, astfel încît să se poată lucra la o concentraţie acceptabilă, la o temperatură care să prevină degradarea penicilinei în mediu acid şi la limita inferioară a *p*H-ului la care însă să nu precipite acidul penicilinic.

Aceste condiţii an fost găsite : *p*H 3,9 temperatura 4°C şi concentraţia soluţiei apoase 50 000 U/ml.

Rezultatele obţinute pînă în prezent arată că prin aplicarea acestei metode se îndepărtează pigmenţii în 70% din cazurile luate în lucru, obţinîndu-se un produs finit cu conţinut în penicilină G, *p*H al soluţiei rezultate şi activitate, conforme condiţiilor cerute de Farmacopee.

METODE DE RECRISTALIZARE A PENICILINEI

Dr. ing. A. MISS şi chim. RAŞELA VOINESCU

RECRISTALIZAREA penicilinei nu este pe deplin rezolvată, fapt care se oglindeşte în numărul mare de lucrări în legătură cu acest subiect. S-a căutat elaborarea unei metode cît mai simple, bazîndu-se pe dizolvarea penicilinei în apă şi precipitarea ei cu un solvent. Prin încercări preliminare s-a constatat că butanolul şi izopropanolul sînt buni precipitanţi ai penicilinei potasice.

S-a stabilit volumul minim de apă şi volumul minim de solvent pentru precipitare. De asemenea, s-au stabilit temperatura de lucru, precum şi condiţiile de filtrare, spălare şi uscare a produsului finit.

În cazul precipitării cu izopropanol, s-a lucrat cu o penicilină potasică tehnică cu 1480 U/mg şi 89% penicilinăG, obţinîndu-se o penicilină potasică cu 1590 U/mg (activ. teoretică 1595 U/mg) şi un conţinut de penicilină G de 98—100%. Faţă de conţinutul iniţial în penicilină, randamentul este de 90%, iar faţă de benzilpenicilină — de 99%.

Prin precipitare cu butanol se obţin randamente de 70%.

Deoarece pentru precipitarea penicilinei potasice este nevoie de un volum mai mare de butanol decît de izopropanol, s-au stabilit condiţiile de precipitare a penicilinei cu un amestec de butanol-izopropanol, reducînd simţitor volumul solvenţilor.

În concluzie, s-au elaborat două metode de recristalizare deosebit de simple şi rapide, care nu necesită utilaj special şi care sînt uşor de realizat în orice laborator şi în fabricaţie. Se obţine benzil-penicilină potasică cu puritate avansată, randamentele în benzil penicilină fiind de 93—99%.

Metode de purificare a penicilinei potasice prin trecere printr-o sare organică

1. Obținerea penicilinei potasice prin intermediul procainpenicilinei

Chim. B. BENIȘ, chim. M. STERNBERG și *chim. RAȘELA VOINESCU*

PURIFICAREA sărurilor alcaline ale penicilinei G prin trecere printr-o sare organică intermediară s-a impus în ultimul timp în practica de producție a unor industrii de antibiotice, deoarece aceasta conduce la o purificare avansată, avînd loc în același timp o îmbogățire în penicilină G.

Trecerea printr-o sare organică intermediară se realizează în fluxul tehnologic al preparării penicilinei alcaline excluzînd recristalizarea acesteia.

Literatura menționează un număr mare de baze organice care pot precipita penicilina din soluțiile brute [3], [4], [5], [6], [7].

În cazul de față s-a folosit ca bază organică novocaina, deoarece procainpenicilina care rezultă se obține cu randament mare. Purificarea procainpenicilinei poate fi realizată prin spălare cu solvenți cu polarități variate, inclusiv spălări cu apă, în care procainpenicilina este puțin solubilă, iar novocaina este ușor accesibilă.

În desfășurarea operațiilor de purificare s-au pus la punct următoarele procese :

1. Prepararea procainpenicilinei din soluții apoase concentrate de penicilină și din concentrate de acid penicilinic în acetat de butil.

2. Transformarea procainpenicilinei în penicilină sare alcalină.

3. Recuperarea novocainei și reciclarea sa. Randament 70—80%.

Randamentul general al procedeului, de la concentratul de acid penicilinic în acetat de butil pînă la penicilina potasică cristalină purificată este de 65—70, %.

Randamentul general al procedeului pornind de la soluții apoase de penicilină este de 76—85%.

Produsul obținut are activitatea cuprinsă între 1540 și 1580 U/mg, conținut în benzil penicilină 98—100%.

Metoda propusă duce la un produs mult purificat, deoarece : *a*) Prin obținerea procainpenicilinei intermediare, combinație a penicilinei specific insolubilă atît în apă, cît și în solvenții organici utilizați în procedeu, se realizează prima etapă de purificare.

b) Sistemul de solvenți utilizat la prepararea procainpenicilinei și la transformarea ei în sare alcalină de penicilină, cît și sistemele de solvenți folosite la spălările intermediarului și produsului finit, reprezintă sisteme cu constante dielectrice foarte diferite care dizolvă cele 2 categorii de impurități (solubile în solvenți și solubile în apă) care însoțesc penicilina alcalină.

2. Obținerea sării de potasiu purificate a benzilpenicilinei prin intermediul dicilinei

Chim. M. STERNBERG și *chim. B. BENIȘ*

UTILIZAREA dicilinei ca intermediar în fabricația sărurilor alcaline ale penicilinei ar prezenta importante avantaje de fabricație, legate de posibilitatea precipitării penicilinei sub formă de dicilină chiar în soluții diluate, cu alte cuvinte, posibilitatea de a „sări" etapele de concentrare a soluțiilor de penicilină.

Transformarea dicilinei într-o sare alcalină a penicilinei nu se poate realiza în mod satisfăcător prin procedeul general de transformare a sărurilor organice ale penicilinei în penicilină sare alcalină, adică printr-o reacție de dublu schimb ionic cu sarea alcalină a unui acid organic într-un mediu adecvat. Realizarea reacției este împiedicată de solubilitatea extrem de redusă a dicilinei și de afinitatea mare a *N, N'*-dibenziletilendiaminei pentru penicilină.

Pentru rezolvarea problemei, o notă recentă din literatură [8] preconizează solubilizarea dicilinei la *p*H=1 în apă cu formare de acid penicilinic care se extrage în butanol-acetat de butil ; urmează apoi o cale obișnuită pentru obținerea sării de sodiu.

Metoda prezentată aci folosește transformarea dicilinei în anhidrida mixtă a acidului penicilinic cu carbonatul de etil. Anhidrida mixtă este apoi transformată în sarea de potasiu a penicilinei prin tratarea cu o soluție apoasă de acetat de potasiu. Produsul obținut, cu un randament general de 58—73% față de soluția de penicilină din care s-a obținut dicilina supusă transformării, are o activitate de 1540—1580 U/mg și un conținut în benzilpenicilină de 99—100%. Controlul spectrofotometric al produsului obținut corespunde cerințelor Farmacopeei.

Diclorhidratul de *N, N'*-dibenziletilendiamină obținut la transformarea dicilinei în anhidridă mixtă, se recicleză în soluțiile de penicilină pentru obținerea dicilinei cu randament, practic cantitativ.

Bibliografie

[1] *Korzybsky T.* : Farm. Polska, *9*, 246—8, 1953.
[2] *Seigo Hosoya* : J. Penicillin (Japan) *1*, 151, 1947.
[3] *Wachtel* Pat. Brit. 684. 766/52.
[4] C.A. 1954, 5442.
[5] Pat Brit. 622.988 — C. A. 1950 — 288.
[6] Pat Austr. 179.383 — C.A. 1954 — 13175.
[7] *Pasternack*, : Pat. U.S.A. 2.698.323 — C. A. 1955 —4243.
[8] *J. H. Hastings.* : Pat. Brit. 746.833/56.

CERCETĂRI ANALITICE

LUCRĂRI DE CROMATOGRAFIE ȘI ELECTROFOREZĂ

Dr. ing. A. MISS, chim. E. TOMAS, chim. FRANCISCA SEGALL, chim. VIORICA TAMAȘ, chim. GH. PETRESCU și *ing. S. TUTELEA*

ANALIZA mediilor biologice constituite dintr-un amestec de zeci de substanțe (proteine, aminoacizi, acizi organici, zaharuri, săruri minerale etc) se face cel mai bine prin utilizarea tuturor mijloacelor cromatografice (cromatografie pe hîrtie, cromatografie pe coloană, schimbători de ioni) și electroforetice.

La Institutul de Cercetări Antibiotice s-a pus un accent deosebit pe aceste metode moderne de analiză, care ne-au permis să studiem compoziția unor materii prime, ca : extractul de porumb, făină de soia, etc. să urmărim metabolismul unor microorganisme (Penicillium chrysogenum și Streptomyces aureofaciens) și să identificăm impurități în produsele chimice.

Redăm mai jos unele din aceste lucrări, sub formă rezumativă.

STUDIUL COMPOZIȚIEI EXTRACTULUI DE PORUMB

INTRODUCEREA extractului de porumb în calitate de component principal al mediului de cultură pentru productia antibioticelor a permis pe de o parte creșterea producției de penicilină de circa 10 ori, iar pe de altă parte a deschis noi probleme teoretice și practice referitoare la compoziția sa și în special a substanțelor stimulatoare sau inhibitoare ce le conține, ca și a variației calitative și cantitative a acestora în timpul metabolismului ciupercilor.

În această privință în literatură se găsesc o serie de lucrări valabile însă pentru tulpina de ciupercă folosită și la extractul de porumb cu care au lucrat diferiții autori. Concluziile rezultate din cercetări pot fi extinse numai cu mare rezervă

asupra comportării altor tulpini cultivate pe medii cu constituenți de altă proveniență decît cei indicați.

Din acestea a reieșit necesitatea cunoașterii compoziției extractului de porumb indigen și a metabolismului unor constituenți principali, în cazul folosirii tulpinei noastre producătoare.

Colectivul nostru s-a preocupat de determinarea aminoacizilor, acizilor organici volatili și nevolatili, a glucidelor, a metabolismului acestora, determinarea tipurilor de penicilină și determinarea purității penicilinei produs finit.

Pentru rezolvarea acestor probleme s-a recurs la utilizarea metodelor cromatografice de repartiție pe hîrtie, coloană și separare pe schimbători de ioni. În acest scop au fost puse la punct și aplicate metode descrise în literatură alegîndu-se acelea ce se pretau în modul cel mai judicios scopului propus.

I. 1. Determinarea aminoacizilor

PENTRU separarea și identificarea lor s-a folosit tehnica descendentă pe hîrtie Whatman nr. 4, utilizînd în funcție de aminoacizii de separat trei sisteme de solvenți:

1). *n*-butanol — acid acetic — apă (110 :30 :110)
2) fenol saturat cu apă
3) metiletilcetonă — piridină — apă (70 :15 :15)

Probele au fost efectuate pe extract de porumb diluat la 8 % materie uscată, cromatografiindu-se față de martori constituiți

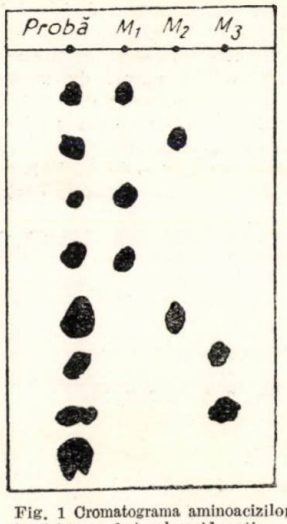


Fig. 1 Cromatograma aminoacizilor în sistem *n*—butanol—acid acetic—apă. (110 : 30 : 110)

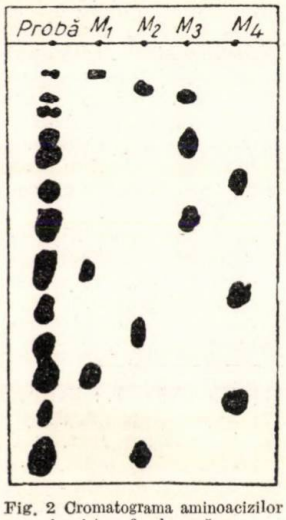


Fig. 2 Cromatograma aminoacizilor în sistem fenol —apă

din aminoacizi puri. Pentru determinarea aminoacizilor legați în lanțuri polipeptidice s-a recurs la hidroliza probelor după metoda lui Dent [1] cu acid clorhidric 6 *n*.

Au fost determinați următorii aminoacizii: cisteina, acid aspartic, histidină, arginină, lizină, serină, glicocol, acid glutamic, alanină, tirozină, prolină, metionină, valină, fenil-alanină, leucine. Determinarea prezenței lor s-a făcut prin metoda martorilor, a martorilor interni și a relevărilor diferențiale.

Astfel pentru prolină relevarea s-a făcut cu o soluție de izatină, pentru arginină cu reactivul Sakaguky, pentru tirozină cu α nitrozo-β naftol și cu acid sulfanilic diazotat, histidina deasemenea cu acid sulfanilic diazotat. Pentru separarea metioninei de valină s-a folosit sistemul metiletilcetonă — piridină — apă și irigarea după tehnica imaginată de W. Mathias [2].

Datele obținute de noi asupra extractului de porumb indigen demonstrează după cum era de așteptat diferențe marcante în compoziția amino-acidă a extractelor în funcție de proveniența lor. Astfel în extractul de porumb francez se indică în literatură existența a 13 aminoacizi, iar în cel american 11 aminoacizi. Diferențe se observă și între loturi diferite de extracte indigene din cauza porumbului ce se utilizează și care provine din diferite regiuni ale țării în funcție de sortul și de solul pe care s-au cultivat. Noi nu am putut stabili o legătură între compoziția amino-acidă și randamentul de penicilină, fapt confirmat și de datele din literatură.

I. 2. Determinarea acizilor organici

PENTRU determinarea acizilor organici nevolatili s a folosit tehnica descrisă de Nordman și colaboratorii [3] adaptată de noi pentru studiul extractului de porumb.

Modul de lucru comportă separarea acizilor organici din extract, de toate celelalte substanțe prezente cu caracter neutru sau alcalin prin utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni de tip anionitic (Wofatita L_{150}). Reținerea și eluția acizilor s-a constatat experimental a fi totală.

Probele de extract de porumb cu 8 % materie uscată se trec în coloana de schimbători în prealabil purificată după tehnica lui Samuelson [4] cu o viteză constantă de 1 ml/minut. Eluția acizilor fixați se realizează cu acid formic 6 *n*. Eluatele se evaporă la sec la 60—70°C. sînt reluate cu apă și supuse separării cromatografice pe hîrtie Whatman nr. 4 după tehnica ascendentă.

S-au folosit pentru separare următoarele sisteme de solvenți:

1) eucaliptol — *n* propanol — acid formic — apă în proporțiile 50 :50 :20 : apă pînă la prima tulbureală persistentă.
2) etanol — amoniac — apă (80 :5 :15),

în funcție de capacitatea de separare a fiecărui amestec pentru grupele de acizi prezenți.

Relevările s-au făcut cu diferiți indicatori de *p*H și în special cu verde de bromcrezol. Pentru unii acizi s-au folosit reacțiuni specifice ca de exemplu: pentru acidul fosforic cu molibdat de amoniu, pentru α cetoacizi cu ortofenilen diamină, pentru aminoacizii dicarboxilici cu ninhidrină. Prin folosirea metodelor descrise s-a putut constata prezența în extract a următorilor acizi nevolatili: lactic, citric, malic, fumaric, adipic, succinic, aspartic, glutamic, fosforic și încă a unui acid neidentificat pînă în prezent a cărui Rf corespunde însă acidului cis-aconitic, presupunere sprijinită de existența acestuia în ciclul Krebs pus în evidență la planta de porumb.

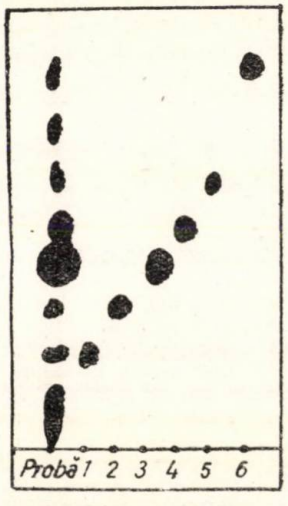


Fig. 3 Cromatograma acizilor organici în sistemul eucaliptol—propanol—acid formic—apă

Acidul piruvic și acidul α-cetoglutaric nu s-au putut pune în evidență nici prin trecerea lor în hidrazonele respective.

Acizii organici solubili s-au căutat prin metoda lui Birk și Bondi [5] punîndu-se în evidență existența în extract a acidului acetic, propionic și în unele loturi a acidului butiric. Metoda constă în separarea cromatografică a sărurilor lor de amoniu în sistemul *n*-butanol—amoniac 1,5 n (1 :1) și relevarea cu reactivul lui Porteous [6].

Comparația între extractele de porumb de proveniență sovietică, bulgărească și romînească a demonstrat existența unor deosebiri în special cantitative și existența în extractul bulgăresc a unui acid neidentificat încă.

I. 3. Dozarea acizilor organici

PENTRU dozarea acizilor organici s-a utilizat metoda cromatografiei de repartiție pe coloană de silicagel, după tehnica lui Marwell — Rands [7] adoptată în cazul nostru.

Silicagelul de proveniență romînească este purificat după o rețetă proprie. Silicagelul suspendat în cloroform saturat în apă se introduce într-o biuretă cu robinet de 50 ml capacitate și se lasă să se depună. Purificarea prealabilă a acizilor se face pe o coloană de schimbători de ioni. Reziduul obținut după evaporarea eluatului se reia cu o cantitate de acid sulfuric 0,5 *n*, se amestecă cu silicagel și cloroform și se introduce în coloana cromatografică. Developarea se face prin eluția cu cloroform a cărui polaritate se modifică prin adaos de proporții definite de *n*-butanol. Se culeg fracțiuni de cîte 10 ml eluat care se titrează cu hidroxid de sodiu 0,02 *n* față de roșu-fenol.

S-au obținut prin titrare 4 maxime ce cuprind fiecare mai mulți acizi, folosind pentru eluție 100 ml cloroform, 190 ml

cloroform plus 5 % butanol, 50 ml. cloroform plus 10 % butanol. Fracțiunea care reprezintă acidul lactic a dat un conținut de 10,8 %.

Determinarea compoziției și a cantității de acizi organici reprezintă un aport original la problema compoziției acizilor organici în extractul de porumb.

I. 4. Determinarea glucidelor

GLUCIDELE au fost determinate după hidroliza prealabilă cu acid sulfuric 2 *n* pentru a stabili glucidul de bază din extractul de porumb. Cromatogramele au fost irigate în sistem acetat de etil-piridină-apă (5 :3 :2) și relevate cu ftalat de anilină [8].

S-a determinat astfel că monozaharidul de bază din extract de porumb este glucoza.

II. DETERMINAREA AMINOACIZILOR DIN FĂINA DE SOIA

ÎN PARALEL cu problemele privind compoziția extractului de porumb folosit în fabricația penicilinei, s-au efectuat lucrări în vederea determinării aminoacizilor din făina de soia, constituent al mediului de producție pentru tetraciclină.

Hidroliza proteinelor s-a făcut cu hidroxid de sodiu 10 % timp de 10 ore la 100°C în balon cu reflux. După răcire se neutralizează cu acid clorhidric 10 %. Prezența unei cantități prea mari de săruri stînjenește separarea ulterioară. S-a identificat prezența a 14 aminoacizi. Separarea aminoacizilor s-a făcut pe hîrtie Whatman nr. 4 în sistemul butanol-acid acetic-apă (110 :30 :110). la diferiți timpi de irigare. Relevările s-au făcut cu ninhidrină în butanol 0,1 %.

III. VARIAȚIA UNOR CONSTITUENȚI ÎN TIMPUL PROCESULUI DE FERMENTAȚIE

III. 1. Variația acizilor organici nevolatili și a glucidelor în timpul fermentației lui *Penicillium Chrysogenum*

PENTRU a determina modificările componentelor mediului de cultură în timpul fermentației s-au aplicat tehnicele descrise la capitolele precedente avînd în vedere că sursa de acizi organici este reprezentată în exclusivitate de extractul de porumb, iar aceia de glucide de glucoza și lactoza introduse ca sursă hidrocarbonată.

S-au prelevat probe de mediu de feremențație din stadiile morfologice : stadiul 3, stadiul 4 spre 5, stadiul 4 spre 5 cu predominanță de 5, și stadiul 5 stadiul 6. Aceste stadii caracterizează în măsură justă dezvoltarea ciupercii în timpul unei fermentații. Pentru determinarea acizilor 20 ml probă sînt purificate pe coloană de schimbători, eluate cu acid formic 6*n* 50ml, evaporate și cromatografiat apoi reziduul reluat cu apă. Pentru glucide nu s-a mai făcut hidroliza.

Rezultatele obținute le prezentăm în tabelă notînd arbitrar mărimile spoturilor de acizi și glucide (diametrul spoturilor în funcție de concentrație).

Din tabelă se observă că glucidele scad masiv odată cu evoluția stadiilor, din stadiul 3 fiind nedecelabile. În mod obișnuit la acest punct se adaugă în mediu o nouă cantitate de gludice. Evoluția acestora nu a mai fost urmărită.

Acidul fenilacetic a fost adăogat periodic pe parcursul fermentației. Se arată în stadiile 4 spre 5 cu predominanță de 5 și stadiul 6 consumarea lui de către ciupercă pentru biosinteza penicilinei. Ultimul adaos a avut loc în stadiul 5. Se constată apariția în stadiul 4 spre 5 cu predominanță de 5 a unui spot a cărui natură nu am putut-o determina pe care însă bănuim că ar fi acidul peniciloic.

Tablouri similare ale variației acizilor s-au obținut într-un număr suficient de fermentații.

III. 2 .Variația aminoacizilor în fermentația tetraciclinelor

ÎN ACEST caz au fost urmărite fermentații de *Streptomyces aureofaciens* pe medii cu extract de porumb.

Compoziția extractului de porumb în privința acizilor aminați a fost descrisă. S-au supus procesului de separare cromatografică probe de mediu inițial, din ziua 1-a, 2-a și a 3-a de fermentație. Cromatogramele au fost irigate în butanol acid acetic — apă (110 :30 :110) și relevate cu ninhidrină.

Rezultatele obținute permit următoarelor concluzii :

Din prima zi se consumă aproape toți aminoacizii. Lizina rămîne însă neconsumată în tot timpul fermentației. În ziua 1-a rămîn prezenți din cei 15 aminoacizi numai lizina, alanina și acidul glutamic (alanina și acidul glutamic scad însă foarte mult în concentrație).

În ziua 2-a și a 3-a se obține același tablou. Mărind concentrația de probă la dublu și triplu, apar și alți aminoacizi ca tirozina, fenilalanina și leucina.

IV. STUDII CROMATOGRAFICE ASUPRA PENICILINEI PRODUS INTERMEDIAR ȘI FINIT

PENTRU punerea la punct a acestor metode au fost întîmpinate mari dificultăți, mai ales din cauza posibilităților de

Variația acizilor organici nevolatili și a glucidelor în timpul fermentației lui *Penicilium chrysogenum*

Tabela 1

Stadiul de dezvoltare al micelilului	acid								glucide	
	Fosforic Sulfuric Clorhidric	Citric	Malic	Lactic	Succinic	Fumaric	Fenilacetic	Necunoscut	Glucoză	Galactoză
Inițial	++++	±	++++	+++	+++	+	+	−	++++	++++
II									++	++
III	+	±	++++	+++	+++	+	++	−	±	±
IV−V	++++	±	±	++++	++++	+	+++	−		
IV−V(V)	++++	±	±	++	++	++	++	++		
V	++++	±	±	+++	+	+	++++	+++		
VI	+++	++	+	+	+	+	+++	−		

etanşare a bacurilor cromatografice (se lucrează cu eter) şi din cauza artefactelor ce apar pe bioautogramă datorită aerosolilor de penicilină prezenţi în atmosfera laboratorului.

Sînt utilizate în prezent mai multe metode dintre care cea mai uzitată este aceea a developării în sistemul eter-apă după G o o d a l l şi L e w y [9], care foloseşte ca suport hîrtia sau fire de bumbac [10] ca şi o metodă de separare cromatografică a hidroxamaţilor penicilinelor.

Se supun separării probe de produs finit sau soluţii native cu o unitate peniclină, pe fişii de hîrtie tamponată cu tampon fosfat bipotasic *p*H 6,2 conc. 20 %.

După separare se usucă fişiile în curent de aer cald şi se depun pe tăvi mari de sticlă cu mediu de cultură pe care s-a inoculat *Bacillus subtilis*. După 18 ore de termostazie la 37°C se determină poziţiile zonelor de liză care corespund tipurilor de penicilină existente. În cazul utilizării aţei de bumbac ca suport, se procedează în mod similar.

Fig. 4. Cromatograma penicilinei *G* sistemul eter-apă

S-a constatat la penicilinele indigene existenţa a 2 sau 3 peniciline în amestec din care cea mai mare proporţie este reprezentată de penicilina G. Penicilina pură conţine urme de penicilina X şi încă o penicilină polară. Dicilina conţine de asemenea în urme încă 2 peniciline.

Penicilina V se constată că dă o singură zonă, însă viteza de deplasare a penicilinei V este identică cu cea a penicilinei G aşa că dintr-un amestec nu pot fi separate în acest sistem de solvenţi. Aceleaşi concluzii au fost trase şi prin folosirea tehnicii de separare a hidroxamaţilor respectivi.

IV. 2. Determinarea impurităţilor din penicilină

Pentru analiza impurităţilor penicilinei indigene, impurităţi constituite în general din acizi organici proveniţi din soluţiile native şi de la precipitare s-a adoptat o tehnică de separare cromatografică pe coloană de silicagel.

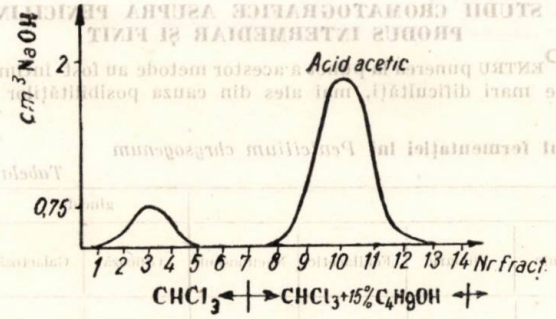


Fig. 5. Reprezentarea grafică a cromatogramei pe coloană a impurităţilor acide din penicilină

Din cauza imposibilităţii de separare a acizilor străini în concentraţii de 100 şi dela 1000 de ori mai mică decît acizii penicilinei ce se formează, s-a recurs la o metodă de îndepărtare prin precipitare a acizilor penicilinici cu diclorhidrat de *NN'* dibenziletilendiamină la *p*H 5 şi 50°, metodă aplicată la fabricarea dicilinei.

Prin alcalinizarea filtratului, acizii sînt trecuţi în sărurile lor de sodiu şi evaporaţi fără a lua precauţii deosebite.

Reziduul reluat cu acid sulfuric diluat şi cu cloroform saturat cu apă se supune separării pe coloana de silicagel schimbînd periodic polaritatea solventului prin adaos de butanol. Se colectează fracţiuni de cîte 10 ml, ce se titrează cu hidroxid de sodiu 0,02 *n* în prezenţă de roşu-fenol. S-au obţinut două maxime corespunzătoare acidului acetic şi unui alt acid încă neidentificat. La unele din şarjele analizate s-a găsit o proporţie de 0,15 % acid acetic.

V. CONTRIBUŢII LA SIMPLIFICAREA ELECTROFOREZEI PE HÎRTIE

Utilizarea unor benzi de hîrtie de filtru (Whatman nr. 1, Schleicher-Schull 2043) de dimensiuni reduse 18/3 cm, permit efectuarea unor separări electroforetice (proteine din serul sanguin precum şi alte substanţe) în timp redus 3—6 ore, fără modificări importante ale aparaturii sau precauţiuni speciale de răcire.

Reducerea lungimii hîrtiei face ca tensiunea specifică să crească între 6—12 V/cm, pentru o tensiune a sursei nu mai mai mare de 120—300 V. Degajările de energie calorică, prin efect Joule, care devin supărătoare la această tensiune specifică, sînt evitate prin adăugarea la soluţia tampon a unei cantităţi de 5—8 % glicerină. Prezenţa glicerinei în tampon împiedică evaporarea acestuia din benzile de hîrtie, făcînd să scadă tensiunea de vapori a amestecului sub aceea a apei din spaţiul înconjurător.

Tot în acest scop (obţinerea de tensiuni specifice mari de la un redresor obişnuit) s-au eliminat cît mai mult posibil rezistenţele din circuit care introduceau căderi de tensiune suplimentare. Astfel au fost înlăturate vasele intermediare în care se imersau capetele fişiilor de hîrtie. Acest lucru a făcut necesară folosirea unei punţi de sugativă acoperită cu celofan care s-a introdus direct în vasul electrod. Capetele fişiilor de hîrtie Whatman sînt făcute să adere pe celofan fiind astfel puse în legătură cu sursa de alimentare electrică.

Acest fapt este important şi pentru evitarea suprasaturării cu tampon a fişiilor, fenomen ce s-a dovedit supărător în toate cazurile. Astfel umectarea cu tampon a benzilor de hîrtie s-a făcut în prealabil, trecîndu-le prin amestecul de tampon-glicerină şi sugativîndu-le cît mai uniform pînă la o umiditate de 110—120 %. Verificarea gradului de umiditate se poate face prin cîntărirea hîrtiilor înainte şi după umectare.

Menţionăm că pentru ca toate cele de mai sus să dea rezultate, spaţiul liber din interiorul aparatului trebuie redus la minimum.

Bibliografie

[1] *Dent C.* : Biochem. J. 43, 369, 1948.
[2] *Mathias W.* : NaturWiss. 41, 17, 1954.
[3] *Nordman, Gaucherŋ, Ruisseau, Tomas Nordman* : Bull. Soc. de Ch. Biol. 37, 10, 11, 12, 1954.
[4] *Samuelson O.* : Aplicaţiile schimbului de ioni în chimia analitică. Ed. I. L. Moscova 1955.
[5] *Birk I., Bondi A.*, : Analyst, 454, 1955.
[6] *Duncan R., Porteous I.* : Analyst, 78, 641, 1953.
[7] *Marwell-Rands* : J. Amer. Chem. Soc. 2642, 1950.
[8] *Fr. Cramer Papierchromatografie, 1954*
[9] *Goodall şi Lewy* : Nature, 158, 675, 1946.
[10] *Venaktesh, Bheemeswar.* Scienivasaya Ir of Scientific and Ind. Research, 12, 552, 1953.

METODA RAPIDĂ MICROBIOLOGICĂ PENTRU DETERMINAREA ACTIVITĂŢII PENICILINEI

Farm. ILEANA RAFIROIU şi dr. STELA BIANU

Cei mai mulţi autori folosesc pentru determinarea activităţii penicilinei metoda difuzimetrică, iar ca germene test tulpini de bacterii sensibile la acest antibiotic.

Indicaţiile de literatură arată că utilizarea ca tulpină test a unor germeni sporulaţi, cum este de exemplu *Bacillus subtilis* în locul celulelor vegetative de diferite specii de bacterii, prezintă o serie de avantaje pentru determinarea curentă a activităţii penicilinei în laboratoare. Astfel :

1) Suspensia de spori se poate păstra la + 4° timp de 6 luni, eliminînd astfel cauzele de eroare ce provin din manipulările zilnice ale tulpinei test.

2) Sporii fiind termostabili, rezistă mai bine decît celulele vegetative în geloza topită la 55° . . . 56°C.

3) Bacteriile sporulate se dezvoltă într-un timp mult mai scurt şi nu sînt patogene.

Aceste considerente au determinat punerea la punct a unei metode de difuziune în agar, care să evite utilizarea unui germen patogen și să permită obținerea de rezultate rapide. În acest scop s-au cercetat germenii din grupul sporulaților aerobi și s-a ales ca germen test *Bacillus megatherium*, care pe lîngă sensibilitatea sa la penicilină, prezintă limite de inhibiție perfect delimitate și dezvoltare bună într-un timp scurt (circa 8 ore).

În acest scop s-au pus la punct prepararea suspensiei de spori de *B. megatherium*, fixarea constantelor difuzimetrice medii, (prepararea și standardizarea inoculului, fixarea timpului de termostazie) și verificarea metodei pe diferite șarje de penicilină.

Tehnica de lucru și interpretarea rezultatelor pentru determinarea activității penicilinei prin metoda rapidă este aceeași ca și la metoda care folosește ca germen test tulpina de *Staphilococcus aureus. var* 209. P.

În concluzie, metoda difuzimetrică, care folosește ca germen test suspensia de *B. megatherium* permite obținerea rezultatelor în 8 ore și ceea ce este foarte important, — standardizarea inoculului care poate fi conservat apoi timp de 6 luni la + 4°.

Rezultatele obținute prin această metodă sînt concordante cu cele obținute prin metoda difuzimetrică, care utilizează ca germen test *Staphilococcus aureus var.* 209 precum și cu cele obținute prin metoda iodometrică.

TEHNICA DE PREPARARE A DISCURILOR CU ANTIBIOTICE ȘI UTILIZAREA LOR ÎN EFECTUAREA ANTIBIOGRAMEI

Dr. I. GRECEANU, farm. ILEANA RAFIROIU, dr. STELA BIANU

Pentru instituirea și conducerea unui tratament judicios cu antibiotice este indicat să se cunoască sensibilitatea germenilor, deoarece nu toți microbii sînt deopotrivă de sensibili față de aceleași antibiotice. Pe de altă parte, practica a demonstrat că unii germenii sensibili pot deveni chimio-rezistenți după un tratament incomplet sau rău condus.

Metoda utilizată curent pentru efectuarea antibiogramei este metoda difuzimetrică cu discuri din hîrtie de filtru îmbîbată cu antibiotice,

Pentru a se simplifica operațiunile de preparare, metoda a fost îmbunătățită, în sensul că discurile impregnate în soluție de antibiotice se usucă, păstrîndu-se astfel mai mult timp, fără să-și piardă activitatea.

La alegerea concentrațiilor de antibiotice pe discuri, s-au avut în vedere nivelele care se realizează în umori, în terapia cu diverse antibiotice.

Pentru efectuarea antibiogramei germenilor puțin pretențioși se folosește geloza simplă, iar pentru cei care prezintă o dezvoltare dificilă se utilizează geloză-sînge.

Pe suprafața gelozei inoculate cu germenele ce trebuie testat se aplică discurile uscate cu antibiotice și după o incubare de 18 ore la 37°C se citesc rezultatele.

Interpretarea rezultatelor se face în funcție de diametrul zonei de inhibiție din jurul discului, măsurat în mm și este raportat la acțiunea discurilor cu antibiotice față de germeni foarte sensibili.

DERIVAȚI AI PENICILINEI

D I C I L I N A

(DIPENICILINAT DE *N, N'*-DIBENZILETILENDIAMINA)

Primele forme de administrare a penicilinei (preparate amorfe și cristaline de penicilină) prezentau dezavantajul scăderii rapide a titrului de antibiotic în sînge, de unde necesitatea injecțiilor repetate la intervale scurte. Acest serios dezavantaj a făcut ca încă de la începuturile penicilino-terapiei să se caute forme de penicilină care să se resoarbă treptat și să asigure un nivel terapeutic eficient și prelungit al antibioticului în sînge.

Această proprietate s-a realizat la început prin administrarea sărurilor alcoolsolubile de penicilină în suspensii de ceară și ulei, iar mai tîrziu, prin utilizarea unor săruri greu solubile ca procain-penicilina, chinin-penicilina, etc. Totuși, noile preparate nu confereau nivele de penicilină de suficientă durată în scop profilactic sau pentru boli ca leptospirozele, sifilisul, reumatismul poliarticular acut, etc, boli în care sînt indicate penicilinemii relativ mici, dar menținute un timp mai îndelungat.

Prin apariția sării de *N,N'*-dibenziletilendiamină a penicilinei [1], s-a făcut un pas însemnat în penicilino-terapie. Eliminînd toate dezavantajele vechilor forme „depozit", dicilina întrunește calități „depozit" superioare.

Noul preparat permite condiționări galenice variate: suspensii apoase injectabile, comprimate și siropuri pentru uz peroral, etc. Proprietatea care conferă dicilinei o calitate „depozit" superioară este solubilitatea sa extrem de redusă în apă (0.02 % la 30°C). Penicilinemiile rezultate prin administrarea intramusculară a unei singure doze de 2 500 000 unități se pot menține pînă la 28 zile. În literatură se arată că dicilina s-a dovedit a fi eficace în tratamentul unor boli provocate de agenți penicilino sensibili: pneumonie pneumococică [2], sifilis, bronșectazie și reumatism cardiac [3], gonoree [4], etc., precum și profilactic în infecții dentare, infecții produse de *Streptoccocus hemoliticus*, infecții postoperatorii.

PREPARAREA DICILINEI

Chim. M. STERNBERG și *chim. B. BENIȘ*

Prepararea dicilinei comportă sinteza intermediarului *N,N'*-dibenziletilendiamină (DBED) și combinarea acestuia cu penicilina.

În cadrul Institutului de Cercetări Antibiotice s-a elaborat o metodă de preparare a DBED la a cărei bază au stat considerente economice și de randament superior.

Se condensează etilendiamina și benzaldehida în mediu butanolic, apa rezultată din reacție fiind îndepărtată din mediu prin distilare azeotropă. *N,N'*-dibenzaletilendiamina rezultată este redusă direct (în același vas) la *N,N'*-dibenziletilendiamină, cu sodiu metalic. Astfel se elimină izolarea și purificarea produsului de condensare ce urmează a fi redus, evitîndu-se pierderile de randament inerente unor astfel de operațiuni, din procedeele S z a b o [1] și N i c h i f o r o v a [5].

Amestecul de reacție se extrage cu apă pentru îndepărtarea ionilor de sodiu. Soluția butanolică conținînd amina se

tratează cu acid clorhidric concentrat, cînd precipită diclorhidratul de DBED, care se filtrează, se spală şi se usucă. Rezultă o substanţă albă, cristalină, puritate 98 — 100% în diclor-hidrat de DBED. Randament 74% faţă de benzaldehida introdusă. Acest randament este superior cu 20% celui mai bun randament din literatură.

Puritatea şi identitatea produsului au fost controlate prin analiza elementară a substanţei nerecristalizate şi prin spectrografie în ultraviolet (regăsindu-se valorile din literatură [6].

Pentru obţinerea dicilinei, literatura preconizează combinarea diacetatului [1], [5] sau diclorhidratului [1] aminei cu sarea de sodiu sau de potasiu a penicilinei.

O altă metodă [6], [7] constă în combinarea acidului penicilinic într-un solvent organic cu amina liberă.

Metodele care folosesc diacetatul de DBED prezintă cîteva inconveniente dintre care : dificultăţi în obtinerea şi purificarea înaintată a intermediarului, utilaj complicat, etc. Metoda cu acid penicilinic liber are inconvenientul pericolului de inactivare a penicilinei şi necesitatea unei purificări prealabile a soluţiei de penicilină (în cazul aplicării industriale).

Din aceste cauze, s-a adoptat indicaţia lui Szabo, Edwards şi şi Bruce, de folosire a diclorhidratului de DBED, punînd la punct condiţiile cuplării.

De asemenea, s-au folosit şi alte surse de penicilină decît cele indicate în literatură şi anume soluţiile de penicilină obţinute intermediar în procesul de fabricaţie al penicilinei cristaline.

Dicilina obţinută de noi cu un randament de 85 — 98% (în funcţie de sursa de penicilină) are o activitate cuprinsă între 1000 — 1200 U/mg, punct de topire cu descompunere 116 — 130°C.

DOZAREA DICLORHIDRATULUI DE DBED

Ing. A. SOLOMON şi chim. RENÉE GHIMPU

În scopul dozării specifice a diclorhidratului de DBED s-a elaborat în cadrul institutului o metodă de dozare gravimetrică a aminei sub formă de dioxalat.

Metoda se bazează pe solubilitatea redusă a dioxalatului de DBED în apă (0,016% la 30°C). Pentru micşorarea acestei valori, solubilizarea probei şi spălările precipitatului obţinut se fac cu o soluţie saturată de dioxalat de DBED.

Proba de diclorhidrat de DBED (circa 0.2 g) se dizolvă într-o soluţie saturată de dioxalat de DBED. Se adaugă apoi acid oxalic şi se lasă 1 — 2 ore în care timp are loc precipitarea cantitativă a aminei sub formă de dioxalat. După filtrare printr-un filtru G tarat precipitatul este spălat cu o soluţie saturată de dioxalat de DBED şi uscat la 100°C pînă la greutate constantă. Eroarea metodei este $\pm 1\%$.

Metoda a fost aplicată la dozarea curentă a şarjelor de diclorhidrat de DBED şi inclusă în procesul tehnologic de preparare, ca procedeu eficient de control al purităţii intermediarului pentru dicilină.

DOZAREA DICILINEI

Dr. ing. A. MISS şi chim. RENÉE GHIMPU

Pentru dozarea dicilinei, literatura prezintă metode spectrofotometrice [8], acidimetrice [6] şi iodometrice [8].

Dintre acestea, s-a luat în consideraţie cea mai specifică şi mai exactă, metoda iodometrică a lui Parker şi Donegan. Această metodă prezintă însă o serie de deficienţe, dintre care :

— efectuarea probei oarbe în alte condiţii decît titrarea probei

— un timp de inactivare cu NaOH prea scurt,

— proba oarbă se efectuează în condiţii nereproductibile. Deficienţele menţionate fac ca metoda să fie insuficient de precisă. Încercarea noastră a avut ca scop verificarea acestei metode şi stabilirea condiţiilor optime de dozare.

În acest scop, s-a studiat influenţa cantităţii de dicilină din proba oarbă şi a timpului de reacţionare cu iodul a probei oarbe, asupra rezultatelor titrării.

În urma studiului efectuat, s-a ajuns la o metodă iodometrică care se deosebeşte de cea descrisă în literatură prin obţinerea unor rezultate reproductibile şi exacte, precum şi printr-un mod de lucru mai simplu.

DETERMINAREA SOLUBILITĂŢII DICILINEI

Dr. ing. A. MISS chim. IULIANA CONU

În vederea stabilirii condiţiilor tehnice pe care trebuie să le îndeplinească dicilina pentru diferite întrebuinţări, s-a făcut un studiu despre solubilitatea diverselor sorturi de dicilină în apă precum şi un studiu asupra vitezei de solubilizare în apă.

În literatură [1] solubilitatea dicilinei s-a stabilit pe 2 căi : prin concentrarea în vid a unei soluţii saturate la 30° pînă la un reziduu gumos, obţinîndu-se limita superioară a solubilităţii de 0,023%. A doua metodă constă în dozarea microbiologică a activităţii antibiotice a unei soluţii saturate, obţinîndu-se valoarea de 0.016%.

Deoarece la institutul de cercetării antibiotice. s-a reuşit punerea la punct a unei metode de dozare iodometrică a penicilinei în soluţii diluate (10—90 U/ml), s-a aplicat această metodă şi pentru determinarea solubilităţii dicilinei.

Rezultatele obţinute pentru diferite loturi de dicilină din import şi de proveniență românească se dau în tabela de mai jos :

Proveniența dicilinei	t°C	Solubilitatea	
		U/ml	%
Kabi, Suedia	27°	83	0,0068
Le Petit, Italia	,,	88	0,0072
ICAB lot I	,,	95	0,0078
ICAB lot II	,,	108	0,0089

S-a studiat şi viteza de solubilizare, aceasta putînd influenţa într-o oarecare măsură asupra nivelelor sanguine. Se observă că în mod practic după 5′ numai creşte concentraţia de dicilină în soluţie.

În concluzie. s-au constatat diferenţe de solubilitate mici între diciline de diverse proveniențe ; viteza de solubilizare este suficient de mare.

COMPRIMATE DE DICILINĂ

Dr. ing. A. MISS, farm. I. ANDRONIC, dr. V. CIOCĂNELEA farm A. PRIALNIC

Dicilina este administrată şi peroral sub formă de comprimate sau siropuri. Faţă de celelalte forme ale penicilinei şi în special faţă de procain-penicilina perorală, dicilina prezintă următoarele avantaje :

— este mult mai stabilă în mediu acid,

— este mai bine tolerată,

— produce mai rar sensibilizări

— este mult mai stabilă în timp.

Din literatura cercetată pînă la apariţia lucrării, nu s-au găsit indicaţii asupra formulelor de comprimare, din care cauză a fost necesar un studiu prealabil al acestei forme galenice.

În urma experienţei avute cu comprimatele de procain-penicilină, s-a încercat prepararea experimentală a comprimatelor de dicilină după aceste formule. Încercările nu au condus la rezultatele scontate din care cauză după încercarea unei serii de alte formule, s-a ajuns la o formulă definitivă, conţinînd amidon, gelatină, stearină, alcool etilic, talc purificat şi dicilină.

Comprimatele obţinute au o suprafaţă uniformă şi prezintă luciu.

Proba dezagregării în apă distilată la 37°C a dovedit un timp de dezagregare de 2 minute. Proba de friabilitate corespunde Farmacopeei romîne VII.

Procedeul a fost aplicat se scară industrială și a dat rezultate satisfăcătoare.

DICILINA FORMA INJECTABILĂ

Dr. ing. A. MISS și farm. I. ANDRONIC

Forma injectabilă de dicilină din import se prezintă ca un flacon cu pulbere sterilă de dicilină și substanțe cu rol de suspendanți și dispersanți și o fiolă cu vehicul sau apă distilată.

Suspensia injectabilă de dicilină se obține prin introducerea vehiculului în flaconul cu pulbere și agitare pînă la formarea suspensiei.

Deoarece dicilina nu poate fi sterilizată la 120°C din cauza descompunerii, livrarea unui produs în forma de mai sus comportă operații în bloc steril, dificile ca aparatură și manoperă.

Ne-am propus să realizăm o suspensie apoasă de dicilină sterilă și stabilă în timp, ambalată într-o singură fiolă. În această formă galenică se poate folosi dicilina obținută în condiții nesterile, deoarce în formula vehiculului sînt incluse substanțe germicide, iar fiola cu produs finit este supusă suplimentar unei tindalizări.

Pentru a asigura stabilitatea fiolelor, am considerat utilă tamponarea conținutului și introducerea de stabilizanți.

Pulberea de dicilină nu este umectată în mod obișnuit de apă. Pentru a se realiza o suspensie apoasă omogenă, se cere fie prepararea dicilinei în condiții speciale, fie introducerea în vehicul a unor substanțe tensio-active.

În baza considerentelor de mai sus, am stabilit o formă de vehicul pentru suspensia de dicilină, care conduce la obținerea formei injectabile cu respectarea condițiilor de sterilitate, stabilitate, viscozitate și dimensiune de particule, necesare unui produs terapeutic de calitate.

DOZAREA FORMELOR GALENICE DE DICILINĂ

Dr. ing. A. MISS și chim. RENÉE GHIMPU

Dozarea dicilinei din comprimate este necesară atît pentru controlul analitic al fabricației cît și pentru dozarea produsului finit.

Din cauza compoziției lor, unele din substanțele comprimatelor pot consuma iod, altele sînt insolubile în apă iar amidonul poate servi ca indicator pentru probă. Lucrările noastre au condus la punerea la punct a unei metode în care s-a ținut seama de heterogenitatea probei de unalizat.

În principiu metoda constă în următoarele : 5 comprimate de dicilină se cîntăresc, se pulverizează și se omogenizează. Se efectuează o probă martor din pulberea obținută, care după adăugarea unui tampon și soluției de iod, se titrează după 20' cu tiosulfat de sodiu.

Proba se tratează cu NaOH *n*/1 pentru inactivarea penicilinei, apoi, după adăugarea soluției de iod, se titrează excesul de iod cu tiosulfat de sodiu.

Valorile obținute pe dicilină pură și dicilină cu ingredientele din comprimate, se redau în tabela comparativă de mai jos :

Proba nr.	Dicilină pură U/mg	Dicilină cu ingrediente U/mg
1	1110	1118
2	1164	1173
3	1173	1182
4	1184	1193

Se observă că rezultatele sînt foarte concordante.

Conținutul în dicilină al fiolelor cu suspensie injectabilă de dicilină s-a determinat printr-o modificare a metodei de dozare a dicilinei cristaline.

Studiile noastre au dus la punerea la punct a unei metode iodometrice satisfăcătoare, aplicată în prezent la controlul preparării suspensiei injectabile de dicilină.

METODA PENTRU CONTROLUL TOXICITĂȚII DICILINEI INJECTABILE

Dr. ALICE ILIAN

Studiile farmacodinamice întreprinse de Seifter și colaboratorii [9] (*Seifter* și colab. Antib. a. Chemoth., 1954, nr. 6, 633 ; ibid., 1951 I, , 504 ; *Seifter* și *Bagamy* J. Pharm. a exprtl. therapy, 1952, *106*, 414) cu privire la toxicitatea acută a dicilinei, au fost efectuate pe șoareci albi, utilizînd drept cale de administrare, calea intraperitonială. Animalele erau ținute sub observație timp de 7 zile, Pe baza datelor prezentate de autorii de mai sus, s-a stabilit o metodă pentru controlul toxicității dicilinei injectabile preparată la Institutul de cercetări antibiotice.

Toxicitatea acută a dicilinei injectabile se controlează pe șoareci albi de 15—20 g prin administrarea a 5000 unități de dicilină într-un volum total de 0,5 ml intraperitonial și urmărirea animalelor de experiență timp de 7 zile.

Valorile obținute de noi arată că dicilina românească are o toxicitate redusă comparativ cu cea indicată în literatură.

METODĂ PENTRU CONTROLUL STERILITĂȚII DICILINEI INJECTABILE

Dr. HERMINA SCHREIBER și dr. ALICE ILIAN

Farmacopeea S.U.A. ed. XV (1955) prevede pentru controlul sterilității dicilinei, aceleași indicații ca pentru sarea de potasiu a penicilinei G. Inactivarea se face prin adăugarea de penicilinază suficientă, fără a se indica proporția. Întrucît indicațiile farmacopeei citate nu conțin suficiente detalii, s-a pus la punct o metodă pentru controlul sterilității dicilinei.

În cercetările efectuate s-a ținut seama de proprietățile fizico-chimice particulare ale dicilinei și anume : solubilitatea foarte redusă în apă, inactivarea se produce numai în soluție, vehiculul suspensiei injectabile de dicilină preparat la institut conține substanțe cu proprietăți bactericide și fungicide.

Dicilina se însămînțează în medii lichide pentru controlul bacteriologic aerob și anaerob, iar pentru ciuperci pe medii lichide și solide. La toate mediile de cultură lichide se adaugă penicilinază în exces pentru inactivarea dicilinei, care durează în metoda noastră 3—4 zile. Urmărirea probelor la termostat se face timp de 10 zile.

Mediile de cultură folosite pentru controlul bacteriologic aerob și anaerob sînt : mediul Express, Tarrozzi, geloză-sînge înclinată, geloză înclinată simplă *p*H 7,2, bulion simplu *p*H 7,2. Mediile pentru ciuperci sînt : Czapek lichid și solid.

Dicilina îndeplinește condițiile de sterilitate dacă se observă dezvoltarea de germeni în nu mai mult de 10 % din totalul probelor însămînțate, excluzînd martorii.

Controlul se efectuează pe 3 fiole pentru fiecare lot de 10 000 fiole.

Bibliografie

[1] *Szabo, Edwards, Bruce* : Antib. a. chem., 1951, I, 499.
[2] *Walter* : Ibid., 1954, IV, 76.
[3] *Putnam, Roberts* : Ibid., 1954, IV, 1931.
[4] *O'Brien, Smith* : Am. Syphill. Gonohr. Ven. Dis., 1952, *36*, 519.
[5] *Nichiforova, O. K.* : Med. Promisl. URSS, 1956, *10*, 13.
[6] *Menziani și Bernabei* : Boll. Chim-Farm. 1954, *10*, 359.
[7] *Ermolieva Z. V., Lazareva E. N. și col.* : Antibiotiki, 1956, *1*, 37.
[8] *Parke și Donegan* : J. Pharm. a. Pharmacol., 1954, VI, nr. 3.
[9] * * * : *Farmacopeea S. U. A., 1955,*

PENICILINA V.

Dr. C. GHERONDACHE, ing. I. VASILESCU, dr. M. MILȘTOC, Chim. RAȘELA VOINESCU, ing. SALI PĂTRAȘCU, farm. ROZA BÎRLĂDEANU

Penicilina V. sau fenoximetil-penicilina este astăzi cea mai superioară formă perorală a penicilinei.

Încă din 1940 numeroși cercetători au constatat că se pot obține diferite tipuri de penicilină în funcție de precursorul care se adaugă în mediul de cultură. În 1948, O. Behrens și colaboratorii [1] publică o lucrare în care descriu obținerea a 30 diferite tipuri de peniciline cu ajutorul a tot atîtor precursori, printre care figura și fenoximetil penicilina. În 1953 B r a n d l și colab. [2], [3] reluînd aceste experiențe și folosind ca precursor acidul fenoxiacetic obțin penicilina V. Ei dovedesc cu această ocazie că acest nou tip de penicilină este stabil în mediu acid, atît ca sare de sodiu sau potasiu, cît și sub formă de acid liber, calități care o deosebesc net de penicilina G.

Cercetările lui G i o v a n i n i și colab. [4] au dovedit că penicilina V sub formă de acid liber nu se inactivează în sucul gastric, chiar după un contact prelungit, și că actiunea ei antimicrobiană „in vitro" [5] este aceeași ca a penicilinei G. Studiile clinice făcute de S p y t z y [6] au arătat că indicațiile terapiei perorale cu penicilina V sînt aceleași ca și pentru penicilina G injectabilă prima fiind net superioară față de alte peniciline perorale (procain penicilină, dicilină, etc) Totodată și o serie de lucrări [7], [8], [9],[10],[11], [12] au dovedit lipsa de toxicitate a noului produs

În lucrarea lui Brandl se descrie mediul de cultură utilizat la producerea penicilinei V în care sursa optimă de azot a fost autolizatul de drojdie de bere. iar ca precursori au servit acidul fenoxiacetic, fenoxietanolul fenoxiacetatul de etil sau *N* (2-oxietil)-fenoxiacetamida. În ceea ce privește extracția penicilinei V din soluțiile native autorul indică o primă extracție cu acetat de butil urmată de trecerea printr-o fază tampon și nouă extracție cu acetat de butil sau cloroform. Concentratul obținut se usucă cu sulfat de sodiu anhidru se filtrează și se precipită cu o soluție etanolică de acetat potasiu. După cîteva precipitări succesive se obține un produs activ biologic, sarea de potasiu a penicilinei V, cu o activitate între 400—800 U/mg.

Două patente [13] [14] indică obținerea directă a penicilinei V cristaline sub formă de acid liber cu o activitate de circa 1500 U/mg. Prin purificare (dizolvare în soluție 1% NaOH și precipitare cu HCl la *p*H 1,7) se obține un produs cu activitate de 1690 U/mg.

În afara metodei cromatografice [15] nu s-a publicat încă o metodă selectivă de dozare a penicilinei V; totuși o orientare se poate obține cu ajutorul metodei descrise de Giovanini, care se bazează pe perioada de înjumătățire a activității penicilinei V în mediu acid, comparativ cu penicilina G. În primul caz ea este de 17 ore la 37° și în al doilea caz de 16'. Simpla dozare microbiologică (difuzimetrică) arată o activitate mai mare cu 59% față de penicilina G.

Pentru studierea condițiilor de obținerea a penicilinei V la Institutul de Cercetări Antibiotice s-a folosit tulpina de Penicillium chrysogenum producătoare de penicilină, iar ca materii prime pentru mediul de cultură extractul de porumb concentrat, lactoză, glucoză, carbonat de calciu, sulfat de zinc ulei vegetal și acid fenoxiacetic. Urmărirea biosintezei penicilinei V a fost făcută în comparație cu cea a penicilinei G

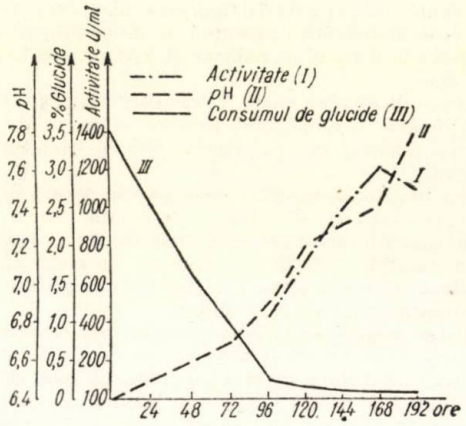


Fig. 1

produsă pe un mediu de cultură care a fost socotit ca mediu de bază (vezi tabela 1).

În vederea stabilirii mediului optim de fermentație pentru producerea penicilinei V s-a pornit de la principiul că mediul martor (M) constituie un substrat favorabil de fermentație pentru tulpina noastră de Penicillium, ea constituind și formula cea mai simplă și avantajoasă din punct de vedere economic.

Tabela 1 prezintă diferitele variante de mediu încercate inclusiv martorul, iar tabela 2 activitățile maxime obtinute pe aceste medii, dozarea penicilinei făcîndu-se prin metoda iodometrică.

În urma acestor rezultate s-a ales ca mediu de producție al penicilinei V mediul VIII.

Pe baza lucrărilor efectuate s-a stabilit că *p*H-ul inițial al mediului de fermentație trebuie să fie cuprins între 6,2—6.9.

În timpul procesului de fermentație s-au urmărit principalele elemente, respectiv *p*H consum de zaharuri și activitatea antibiotică.

Din graficul prezentat rezultă că activitatea antimicrobiană începe să apară din momentul cînd consumul de glucide a ajuns la peste 90% din cantitatea inițială. Ea atinge maximul la 168 ore de la începutul fermentației. Curba *p*H-ului este

Tabela 1

Tabel rezumativ al compoziții mediilor încercate pentru obținerea penicilinei V (%)

Componentele mediului	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	M
Extract de porumb	2	2	2	1	2	2	2	2	2
Lactoză	2	2	2	2	2	2	2	3	2
Glucoză	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Carbonat de Calciu	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Ulei vegetal	0,1	0,1	0,1	0,1 ,	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Acid fenoxi acetic initial	0,1	0,2	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	—
la 24 ore	—	—	0,15	0,15	0,07	0,07	—	—	—
„ 48 „	—	—	—	—	0,07	0,07	0,07	0,07	—
„ 72 „	—	—	—	—	—	—	0,07	0,07	—
Sulfat de zinc	—	—	—	—	—	0,004	—	—	—
Acid fenilacetic	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1

Tabela 2

Mediul	Activitatea maximă (U/ml)	
I	805	Penicilină V
II	715	
III	832	
IV	740	
V	886	
VI	848	
VII	984	
VIII	1226	
M	1289	(Penicilină G)

ascendentă depășind neutralitatea în momentul cînd procesul de fermentație este încheiat.

Din experiențele de laborator privind bio inteza penicilinei V au rezultat următoarele :

1. Cantitatea optimă de extract de porumb concentrat (50 % materie uscată) a fost de 2 %.

2. Mărirea concentrației de lactoză de la 2 % la 3 % s-a dovedit favorabilă creșterii activității soluției native.

3. Concentrația de glucoză folosită a fost aceeași în toate cazurile (0,5 %) considerîndu-se a fi suficientă pentru nevoile energetice și plastice ale fazei de dezvoltare vegetativă ale ciupercii.

4. Cele mai bune rezultate s-au obținut prin introducerea inițială în mediul de cultură a 0,05 % acid fenoxiacetic și apoi în fracțiuni la 48 h și 72 h a 0,07 %. Cu această ocazie s-a încercat ca precursor și fenoxietanolul care s-a dovedit toxic.

Experiențele de laborator s-au realizat la un agitator cu 240 rot/m, folosindu-se vase Erlenmeyer de 500 ml cu 75 ml mediu de cultură. Aceste experiențe au fost apoi reluate în fermentatoare de sticlă cu o capacitate de 10 litri și în fermentatoare metalice din oțel inoxidabil de 40 litri. În aceste condiții s a obținut o activitate maximă de penicilină V în soluție nativă de 1070 U/ml.

Soluțiile native obținute în urma fermentațiilor au fost supuse extracției în cadrul laboratorului de extracție al Institutului.

Filtratul nativ, cu o activitate aproximativă de 1000 U/ml se prelucrează în condiții identice cu penicilina *G* fără a fi necesară respectarea temperaturii joase de extracție. Filtratul se acidulează și se extrage cu acetat de butil în două porțiuni. Porțiunile concentrate în acetat de butil și reunite se extrag cu o soluție de fosfat tampon în două porțiuni. Fosfatul tampon se acidulează și se extrage cu acetat de butil tot în două porțiuni. Extractul concentrat în acetat de butil se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, se filtrează și se precipită cu ajutorul unei solutii etanolice de acetat de potasiu. Precipitarea se face după indicarea cifrei de acetat de către analist. Soluția de acetat se adaugă picătură cu picătură sub agitare continuă timp de 30'. Precipitatul obținut se filtrează, se usucă și apoi se dozează iodometric. De obicei această porțiune este inactivă biologic. Peste filtratul de acetat de butil rămas după prima precipitare, se adaugă restul de soluție etanolică de acetat de potasiu sub agitare continuă timp de 30—40 minute și se filtrează după un repaos de o oră. Acest precipitat se usucă la 60 . . . 70° și apoi se dozează iodometric. Activitatea s-a variază între 700—1000 U/ml.

Pentru obținerea penicilinei V sub formă de acid liber, sarea de potasiu obținută după metoda de mai sus se dizolvă într-un volum minim de apă distilată și se precipită cu o soluție de HCl *n*/10 (cantitatea de acid se calculează stoechiometric), după care se filtrează. Acidul liber obținut se usucă și se dozează iodometric. S-a obținut în acest fel un produs cu o activitate de 1650—1700 U/ml.

Experimentările efectuate în stația pilot a fabricii de antibiotice au confirmat pe deplin rezultatele de laborator.

Bibliografie

[1] *Behrens, O. K.* și col. : J. Biol. Chem., 175, 794, 1948.
[2] *Brandl E., M. Giovanini și Margreiter H.* : Wiener Med. Wsch., 103, 602, 1953.
[3] *Brandl E.* și *Margreiter H.* : Ostereich. Chemiker Zeitung, 55, 11, 1954.
[4] *Giovanini M.* : Wien. Med. Wsch., 104, 910, 1954.
[5] *Kylin Olaf* : Svenska läkarditu, 52, 464, 1955.
[6] *Spitzy, K.* : Wiener Klin. Wschr., 67, 212, 1955.
[7] *Ehrmann G.* și *Granits J.* :Zschr. Haut. Geschl, 18, 239, 1955.
[8] *Hausmann, E. Zischinski H.* : Wiener Med. Wscher., 103, 725, 1953
[9] *Linios A.* : Med. Klinic, 2031, 51, 1954.
[10] *Gösta Sjoberg* : Svenska Läkarditu, 52, 83, 1955.
[11] *Wolfert E.* : Münch. Med. Wsch., 12, 367, 1955.
[12] *Vogt Wolfgang* : Monatscher. für Kinderheilkunde, 103, 4, 238, 1955
[13] *** : Patent U. S. 2. 717. 892, 1955 din Chem. Abstracts, p. 1272, 1956
[14] *** : Patent Brit. 734.232, 1955 din Chem. Abstr., p. 2127, 1956
[15] *Goodey R.* și col. : J. of Pharm, and Pharmacol., III, nr. 10, p. 692—705, 1955

O NOUĂ FORMĂ DE PROCAINPENICILINA INJECTABILĂ

Dr. A. MISS, dr. I. GRECEANU, farm. I. ANDRONIC, dr. ALICE ILIAN, dr. HERMINA SCHREIBER

FAȚĂ de sărurile ușor solubile ale penicilinei (penicilină potasică-sodică), procain-penicilina, fiind greu solubilă, prezintă avantajul că se resoarbe mai încet, ceea ce are ca urmare, menținerea în organism, a unor concentrații bacteriostatice de penicilină, timp de 12—24 ore. Astfel, se simplifică penicilino-terapia, atît pentru medic, cît și mai ales pentru pacient.

Din această cauză, aproape în toate țările se fabrică procain-penicilină injectabilă.

Fabricarea procain-penicilinei injectabile, este dificilă, deoarece toate operațiunile ca : prepararea soluțiilor de penicilină și procaină, precipitarea, filtrarea, uscarea, măcinarea, cernerea și înfiolarea procain-penicilinei trebuie făcută în condiții perfect sterile, de către lucrători specializați, în blocuri sterile.

Șarje infectate cu microorganisme nu pot fi utilizate, deoarece procain-penicilina nu se poate steriliza, fiind instabilă la temperatură ridicată.

Această dificultate a fost învinsă în felul următor: folosind pencilina potasică și soluții de procaină care fiecare în parte pot fi sterilizate. Prin introducerea soluției de procaină cu ajutorul unei seringi, în flaconul conținînd penicilină, se formează procain-penicilina.

Pentru ca procain-penicilina formată în flacon, să fie injectabilă, a trebuit să se adauge în flaconul cu penicilină și în fiola cu novocaină, o serie de ingredienți care produc următoarele efecte :

1. Se obțin în mod reproductibil, cristale cu o mărime cuprinsă între 4—10 microni, care trec ușor prin acele de seringă.

2. Suspensia are o viscozitate mică, ceea ce permite o administrare ușoară.

3. Pe pereții flaconului și seringii, aderă cantități relativ mici de procain-penicilină.

4. Suspensia apoasă de procain penicilină, are o stabilitate suficientă, pentru utilizări clinice.

Noua formă farmaceutică, conține 300 000 U. I. procain-penicilină, asociate cu 100 000 U.I. penicilină potasică.

Încercările clinice comparative cu diverse produse străine, au arătat că produsul elaborat la Institutul de Cercetări

Antibiotice, este tot atît de eficace din punct de vedere terapeutic şi al concentraţiilor sanguine.

În momentul de faţă produsul nostru după experimentare a fost aprobat pentru utilizare.

Controlul sterilităţii procain-penicilinei se face în modul următor :

Sterilitatea fiolelor de penicilină şi a fiolelor de vehicul se controlează separat.

Controlul sterilităţii fiolelor de penicilină cristalină se face conform tehnicii pentru controlul sterilităţii penicilinei, prin însămînţarea penicilinei, după prelabila inactivare cu penicilinază, în medii aerobe, anaerobe şi medii speciale pentru fungi (m. Expres, m. Tarozzi, şi m. Czapek). Pentru controlul sterilităţii fiolelor de vehicul, ţinînd seama de acţiunea fungistatică proprie a acestuia, se folosesc în plus şi medii lichide pentru ciuperci care să asigure o diluare suficientă a vehiculului. Fiolele de consideră sterile dacă toate mediile însămînţate şi subculturile efectuate rămîn sterile. În cazul în care se constată o infecţie în unul sau mai multe medii de cultură se repetă proba pe un număr dublu de fiole. La repetarea probei produsul se consideră steril dacă numărul mediilor infectate nu depăşeşte 10 % din totalul mediilor însămînţate.

Pentru fiecare lot de 10 000 fiole se controlează 3 fiole.

*

Pentru controlul toxicităţii procain-penicilinei s-a adoptat tehnica descrisă în literatură pentru controlul toxicităţii procain-penicilinei injectabile şi anume „testul de toleranţă".

Controlul se efectuează asupra unei suspensii realizate prin introducerea vehiculului apos în fiola de penicilină cristalină. Prin diluarea cu ser fiziologic pînă la concentraţia de 2000 U/ml se obţine o soluţie care poate fi administrată pe cale i. v.

Se injectează la 6 şoareci albi în greutate de 15—20 g, 0.5 ml din soluţia de procain-penicilină conţinînd 2000 U/ml pe cale i. v. în timp de 5 minute.

Produsul se consideră netoxic dacă toate animalele supravieţuiesc timp de 48 ore.

Dacă moare un animal, testul se repetă pe alţi şoareci în greutate de 18 g ± 0,5 g. Dacă la repetarea testului moare unul din şoareci, produsul este considerat necorespunzător din punct de vedere al toxicităţii.

IODHIDRATUL ESTERULUI β-DIETILAMINOETILIC AL PENICILINEI

Chim. M. STERNBERG şi chim. B. BENIŞ

O CALE nouă pe care se dezvoltă penicilino-terapia este realizarea unor derivaţi de penicilină cu afinitate specifică pentru anumite ţesuturi. Acest chimiotropism este important în tratarea unor infecţii localizate pe ţesuturile respective. Esterul β-dietilamino-etilic al penicilinei (K. A. Jensen şi Col. Acta Path. et Microbiol. Scandinavica, *4* 1951 407) prezintă o remarcabilă concentrare a penicilinei în ţesutul pulmonar şi lichidul cefalo-rahidian. În baza acestor proprietăţi, esterul se foloseşte cu rezultate bune în infecţiile pulmonare şi cefalo-rahidiene provocate de germeni penicilino-sensibili.

Prin modificarea metodei preconizate de Johnson şi Barnden (J. Am. Chem. Soc., 1953, 3636 · J. Chem Soc., 1953, 3733) am ajuns la prepararea esterului folosind ca materie primă dicilina.

Dicilina în suspensie într-un solvent organic se transformă în anhidrida mixtă a acidului penicilinic cu carbonatul de etil, care apoi este tratată cu alcool β-dietilamino-etilic şi acid iodhidric, în acid acetic.

După recristalizare din butanol, a rezultat iodhidratul esterului cu activitate 1050 U/mg, p. t. 169°C. randament 55 %. Dicilina utilizată se obţine din soluţii diluate de penicilină în procesul de fabricaţie al penicilinei cristaline.

TEHNOLOGIE

CÎTEVA CONSIDERAŢII CU PRIVIRE LA UNELE SISTEME DE EXTRACŢIE A PENICILINEI

Ing. VICTORIA POPESCU

IN lichidul de cultură obţinut după fermentaţie şi filtrat de miceliu, penicilina se găseşte într-o concentraţie foarte mică, circa 0,1 — 0,15 % împreună cu alte substanţe ca : aproximativ 15 aminoacizi, zaharuri (glucoza, lactoză, etc.), diferite proteine, lipide, 6—7 acizi organici, diferiţi coloranţi, ioni anorganici (Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, NH_4^+, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^-, etc) ş. a.

Separarea penicilinei dintr-un amestec atît de complex în care ea se află în concentraţie atît de mică, a fost o problemă care timp de mulţi ani nu s-a putut rezolva în mod satisfăcător. Dintre numeroasele soluţii încercate, astăzi se foloseşte exclusiv extracţia cu solvenţi, prin care se realizează totodată şi o concentraţie înaintată.

Extracţia penicilinei din mediul de cultură se face cu diverşi solvenţi organici la un *p*H acid, deoarece din mediul neutru, penicilina nu poate fi extrasă decît cu solvenţi speciali. *p*H-ul la care se efectuează extracţia variază cu solventul utilizat [1], după cum se vede din tabela 1.

S-a arătat mai sus cît de complexă este compoziţia lichidului de cultură. Prezenţa unora din componenţi produce inconveniente la extracţie. Astfel :

1. La acidularea soluţiei native la *p*H 2, precipită proteinele, pe de o parte înfundînd separatoarele obişnuite, iar pe de altă parte ele se suspendă parţial în acetatul de butil îngreunînd separarea netă a fazelor şi ajungînd în produsul finit.

2. Aminoacizii şi lipidele au proprietăţi emulgatoare, formînd emulsii greu de separat.

Tabela 1

Solvent	*p*H
Acetat de butil	2
Metil-izobutil-cetonă	1,6 — 4
Acetat de amil	2 — 3,5
Cetone alifatice sau şi esteri : ciclohexanonă, ciclopentanonă, metil-ciclohexil-cetonă, metil-ciclopentilcetonă, l-ciclohexil-3-butanonă, l-ciclohexil-2-butanonă, ciclopentil-butirat, isopropil-ciclo-hexil-cetonă, 1-metilciclo-hexan 3-ester al acidului carbonic, esterul ciclohexiletil al ac. acetic	2 — 6
Alcooli alifatici	5,5—6,5
Eter de petrol	2,5—3
Eter etilic	4,5—5
Cloroform	2,5—3

Din aceste motive, în unele procedee de extracție proteinele sînt separate înaintea extracției propriu zise, cu diverse mijloace, iar în altele se utilizează aparate de extracție astfel construite încît depunerea substanțelor solide nu produce inconveniente în funcționarea aparatelor.

Extracția penicilinei în oricare din procedee și indiferent de aparate, se efectuează în trei stadii :

Stadiul I. În acest stadiu se extrage penicilina cu solventul organic (cel mai întrebuințat este acetatul de butil) cu raportul soluție nativă : acetat de butil variind de la 2—5 la *p*H 2. Dacă aparatul de extracție are o singură treaptă de extracție, operația se efectuează în mai multe faze, utilizînd mai multe aparate, cu realizarea unei mișcări în contracurent, pentru a se asigura o extracție cît mai completă.Cînd aparatul are mai multe trepte de extracție, lichidele sînt trecute o singură dată prin aparat, obținîndu-se lichidul de cultură epuizat aproape complet.

Stadiul II. Solventul îmbogățit cu penicilină, se extrage cu o soluție de fosfat disodic. Raportul îmbogățit : soluția de fosfat variază între 2 — 10. Stadiul II se efectuează într-o singură fază.

Stadiul III. Acesta se desfășoară în mod identic primului stadiu cu același solvent și în același raport.

Se obține la sfîrșit solventul foarte concentrat în penicilină, din care aceasta se precipită sub forma sării de potasiu.

Deși extracția lichid-lichid este cunoscută de multă vreme, abia în ultimii ani s-au realizat progrese însemnate în acest domeniu. Acest progres s-a făcut atît de încet, pentru că înainte nu erau necesare aparate de construcție specială. Odată cu începerea obținerii penicilinei pe scară industrială, tehnica extracției a început să fie îmbunătățită construindu-se aparate corespunzătoare, care elimină greutățile ivite inițial la extracția penicilinei și anume : descompunerea rapidă a penicilinei și emulsionarea lichidelor.

Pînă de curînd, principalul tip de extractor, erau coloanele de extracție, în care procesul de extracție se realiza pe seama diferenței greutăților specifice ale celor două lichide. Viteza procesului este însă mică. Mișcarea lichidelor se efectuează în contracurent, însă ea este turburată din cauza antrenării de către substanța dispersă a mediului de dispersie. Pentru a se asigura gradul de extracție necesar, lichidele trebuie reținute cît mai mult timp în aparat, fapt care este defavorabil în cazul substanțelor care se descompun ușor. respectiv al penicilinei G.

P o d b i e l n i a k și C o u t o r au folosit forța centrifugă pentru realizarea turbulenței necesare efectuării unei extracții eficace. Ei au realizat-o practic, lucrînd pe căi diferite. Rezultatul obținut de P o d b i e l n i a k se concretizează în construcția extractorului care îi poartă numele, iar pe baza rezultatelor lui Coutor s-a construit extractorul Luwesta. Ambele tipuri vor fi descrise în mai jos.

Printre îmbunătățirile aduse extractoarelor, cea mai importantă este aceea care tinde să realizeze într-un singur aparat, amestecarea și separarea fazelor, în contracurent și în mai multe trepte. De aceea aceste aparate se și numesc extractoare separatoare.

Dintre numeroasele modele existente și indicate în literatură, cele mai însemnate și cu aplicații practice sînt următoarele :

Extractorul Podbielniak [2]. Acesta constă principial dintr-un rotor orizontal, conținînd o spirală perforată, prin care cele două lichide de densități diferite curg continuu și în contracurent. Se întrebuințează în cazul a două lichide, a căror diferență a greutăților specifice este mică, iar timpul de contact trebuie să fie scurt. La extracția peniclinei s-au măsurat 4 talere teoretice [3]. Folosind aparatul „Eng. 6050 centrifugal solvent extractor" la extracția acidului benzoic din apă, cu toluen, s-a ajuns la 6—8 talere teoretice. Pentru alte tipuri și alte amestecuri de trei substanțe, s-au obținut pînă la 30 talere teoretice. O variantă a aparatului a fost experimentată pentru extracția clorom icetinei și penicilinei G din mediile de cultură nefiltrate. Depunerea substanțelor solide în timpul extracției nu produce inconveniente în funcționarea aparatului (fig. 1).

F i r m a S h a r p l e s C o r p. [2] [4] a construit un extractor centrifugal vertical, ce conține pînă la 5 trepte reale și funcționează în contracurent. Fiecare treaptă este formată dintr-o zonă de amestecare, în care lichidele sînt amestecate cu ajutorul unei lame care se învîrtește rapid, și dintr-o zonă de separare, despărțită de cea de amestecare prin șicane cu fante. Axul se învîrtește cu 5 000 — 25 000 rot/min și nu are presetupă.

W o r k s și B u c k [2], [5] au descris un extractor în contracurent format dintr-o coloană goală, prin care faza

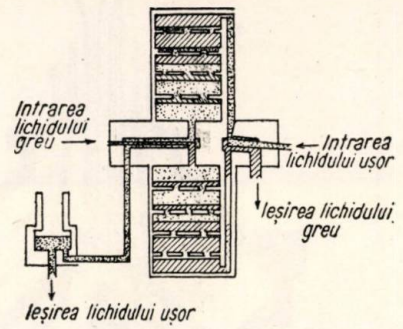


Fig. 1

dispersă trece sub forma vîrtej inelar asemănător unui rotocol de fum.

F e n s k e și L o n g [2],[6] au descris o serie de extractoare, depinzînd de oscilația rapidă, 200 — 3 000 vibrații/min, a unor plăci perforate, care se mișcă perpendicular pe planul lor. În felul acesta, unul din lichide pătrunde în celălalt sub forma unui jet. Printre acestea sînt și tipurile de extractoare în trepte, care se pot adapta, cu o treaptă deasupra celeilalte, într-un aparat vertical compact, avînd un singur arbore pentru acționarea plăcilor.

Un alt aparat eficace este extractorul -separator din fig. 2, cu pompare-amestecare [7]. Acesta amestecă lichidele provenite din trepte alternative, dispuse în cascadă, prin aspirarea lichidului greu în arborele gol al unui agitator și prin împingerea lui în lichidul ușor la nivelul rotorului. Lichidele separate trec în treapta următoare. Un aparat similar [2], [8]

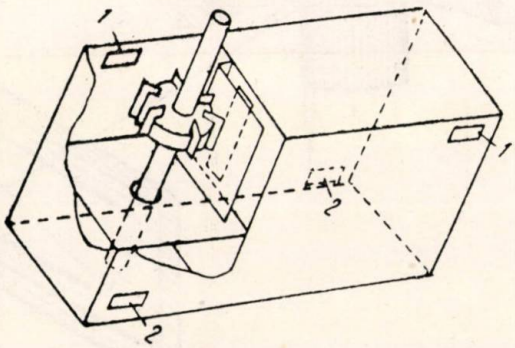


Fig. 2

are o construcție mai simplă și utilizează șicane în camerele de amestecare, pentru a evita formarea vîrtejurilor.

Un alt aparat [9] folosește tuburi Venturi pentru camerele de amestecare, în care curgerea unui lichid în celălalt este provocată prin curgerea lichidului al doilea. După aceste tuburi, urmează camere mici de separare care au ventile în spirală pentru separarea fazelor.

W a i n w r i g h t [2], [10] utilizează un amestecător cu jet pentru a aduce lichidele în contact și dispersia obținută se separă în parte prin trecerea printr-un canal helicoidal.

Q u e l l e n [11] a cercetat întrebuințarea amestecătoarelor în linie și cu vase cu agitator pentru contactul între două lichide.

R o s s și D r a k e [2], [12] au analizat în general problema nivelului de lichid și al controlului acestuia.

Un nou aparat pentru controlul suprafețelor lichid-lichid pentru extractoare [2], [13] se bazează pe diferența dintre conductibilitățile electrice ale lichidelor.

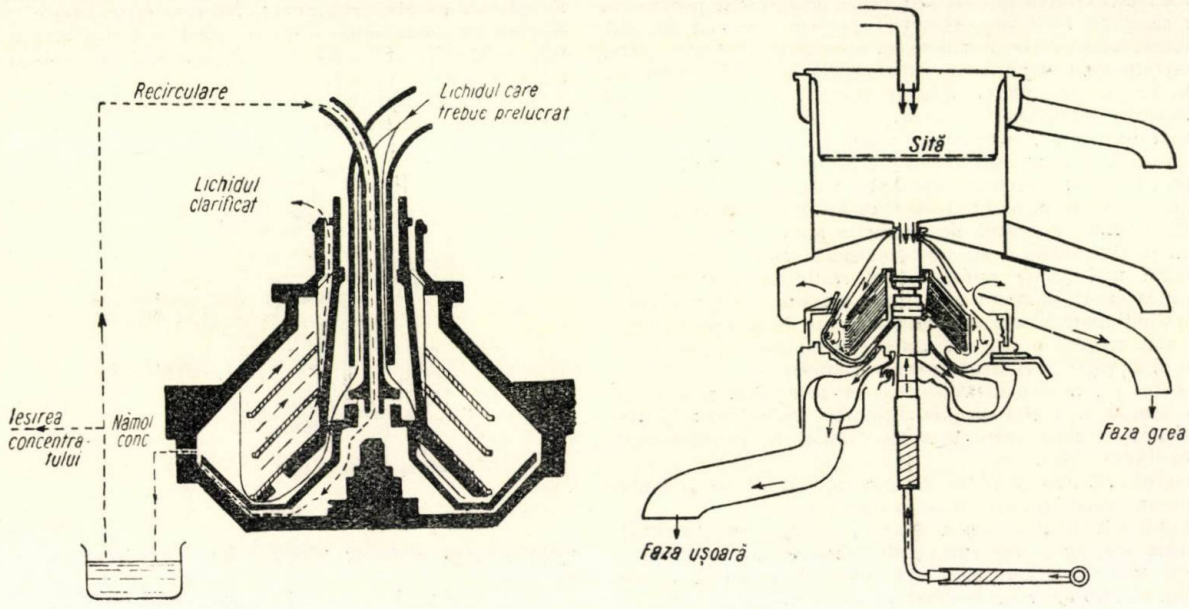


Fig. 3. Separator Westfalia, model STD 10 001

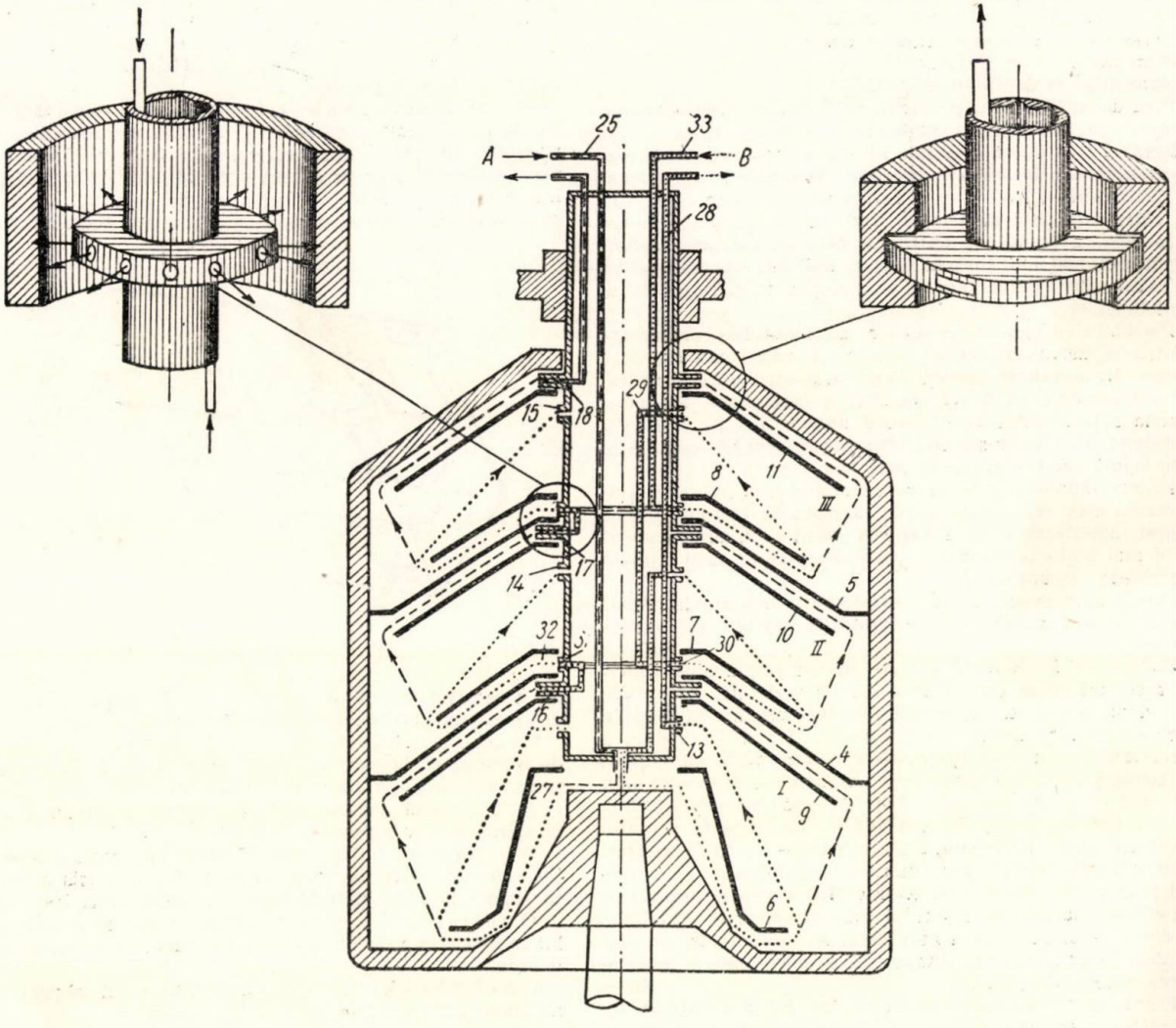


Fig. 4. Schema extractorului Luwesta

A = fluid greu; *B* = fluid ușor

De Witt [2], [14] a descris un separator electric pentru emulsii.

Separatorul Westfalia, fig. 3. are o utilizare restrînsă în industria antibioticelor. Unele fabrici de autibiotice îl întrebuințează cu rezultate satisfăcătoare.

Extractorul Luwesta. Bazate pe invenția lui Charles Coutor, soc. Lurgi și soc. Westfalia au construit tipul de extractor Luwesta. Primul aparat a fost livrat în anul 1950. De atunci a căpătat o largă utilizare în industria antibioticelor („Fabrica de pelicilină Leo-Rom" ; „Fa. Chemie Grünenthal Stolberg/Rhld." ; „Société industrielle pour la fabrication des Antibiotiques S.I.F.A.", ș.a.)

Extractorul Luwesta (fig.4) cuprinde trei trepte de extracție în același aparat, iar extracția se efectuează în contracurent. Intrarea și ieșirea lichidelor se face fără presetupă. Ieșirea fazelor separate are loc cu ajutorul unor discuri perforate, cu o presiune de 1,5 at, astfel încît vasele de alimentare care se află mai sus, pot fi încărcate cu lichidele ce ies din extractor, fără să necesite pompe. Tot aparatul se află într-o cutie închisă. Pe conductele de intrare și ieșire a lichidelor, se află vizoare, manometre și aparate de reglare a debitelor și presiunilor. Toate părțile care vin în contact cu lichidele sînt confecționate din oțel inoxidabil V_4A. Amestecarea intensivă a discurilor perforate produce realizarea imediată a echilibrului de extracție. Prin utilizarea unui ventil special se pot regla zonele de separare în toate treptele, în același timp.

În prima treaptă de extracție, circa 80% din penicilina liberă trece în solvent. Prin aceasta, pericolul descompunerii penicilinei în momentul separării fazei apoase de cea a solventului, adică după circa 2 secunde, este evitat. Cei 20% care au rămas ajung în treapta 2-a. Aici încă 16% penicilină este extrasă din solvent și astfel pericolul descompunerii se îndepărtează. Aceste 16% au rămas în total 15 secunde în faza acidă. Din cele 4% rămase, 3% se extrag în treapta 3-a. Aceste 3% sînt cel mai mult timp expuse descompunerii deoarece timpul lor de rămînere în faza apoasă acidă este în medie de 25 secunde.

Pentru continuarea concentrării penicilinei este de mare importanță puritatea extractului primei extracții. Acesta trebuie să fie liber de proteine, să nu fie emulsionat cu apă. Pentru a împiedica extragerea proteinelor, soluției native i se adaugă detergenți, înaintea efectuării extracției. Acești detergenți, respectiv amestecuri de detergenți, au ca scop să reducă solubilitatea proteinelor în solvent pentru ca acesta să rămînă în apă. Sînt întrebuințați o serie de detergenți, care sînt cunoscuți sub denumirea de : Mersolat, Hostapon, Marlon, Santomers, Tepool, Ultrawet, Demulso, Lessolamină, Tretolit, etc. Prin adăugarea în cantitate de aproximativ 0,01% față de soluția nativă se elimină cu soluția nativă epuizată o mare parte a proteinelor. Adaosul acestor detergenți împiedică însă nu numai ca substanțele proteice să rămînă în extract ci și emulsionarea solventului cu soluția nativă și reținerea penicilinei.

Dintre toate tipurile de extractoare descrise, cel mai întrebuințat la extracția penicilinei este extractorul Luwesta. Utilizarea sa prezintă o serie de avantaje :

1. *Mărirea productivității*, care este realizată de :

a) Randamentul mare al extracției : 90%. La rîndul său acest randament mărit se obține prin : realizarea extracției în contracurent, în 3 trepte, în același aparat și timp scurt de extracție care duce la evitarea reacțiilor vătămătoare, ce produc inactivarea penicilinei.

2. *Scăderea consumurilor specifice.* Aceasta se datorește faptului că solventul de extracție, respectiv soluția tampon se întrebuințează în cantități mici (raportul soluție nativă, : solvent = 1 : 4—5, iar raportul : solvent înbogățit : soluție fostat = 1 : 5—10) iar randamentul este mărit.

3. *Micșorarea cheltuielilor.* Se micșorează cheltuielile de manoperă și întreținere deoarece acest aparat :

— are debit mare
— prezintă siguranță în funcționare
— necesită îngrijire simplă. Curățirea aparatului se face de către un personal exersat în 2 ore prin spălare cu apă
— ocupă un spațiu mic
— necesită reparații de întreținere puține.

4. Se asigură continuitatea funcționării și se evită defecțiunile în timpul funcționării.

5. Instalația este perfect etanșă, se asigură securitatea muncii. Atmosfera nu este viciată, iar pericolul de incendiu este redus.

6. Se îmbunătățește calitatea produsului prin faptul că se împiedică trecerea impurităților în solvent o dată cu penicilina.

Bibliografie

[1] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*
[2] *Treybal Robert* : Extractia cu lichide Ind. and. Eng. Chem. 1955, martie, p. 536.
[3] * * * : Chem. Eng. Prog. 1949 (45), p. 589.
[4] *Sharples* Corp. : Detroit Mich. Bull., 1954, 102.
[5] *Works W. R.* și *Buck F. A. M.* : U. S. Patent 2.659.664, 17 nov. 1953.
[6] *Fenske M. R.* și *Long, R. B.* : U. S. Patent 2.667.407 26 ian. 1954.
[7] *Coplan B. V., Davidson, J. K., Zebrowski, E. L.* : „Chem. Eng. Progr. 1954, (50), p. 403. idem : U. S. Patent 2.646.346, 21 iulie, 1953
[8] *Holder C. H., Nelson, C. C., Morbeck, R. C.* : U. S. Patent 2.682.453, 29 iunie, 1954.
[9] *Kreager R. M., Geankoplis, C. J.* : „Ind. and. Eng. Chem. 1953, (45), p. 2155.
[10] *Wainwright L.* : U. S. Patent 2.682.452, 29 iunie, 1954
[11] *Quellen C. S.* : „Chem. Eng.", 61, nr. 6, 1954, p. 178
[12] *Ross S. D.* și *Drake, W. W.* : Petr. Engr., 25, nr. 10, cl 7, 1953.
[13] *Campbel, W. N.* și *Wowell W.D.* : „Chem. in. Can. 5, nr. 6, 33, 1953, p. 117.
[14] *De Witt H. P.* : U. S. Patent 2.681.311, 15 iunie, 1954.
[15] *Kafarova V. V.* și *Jukovsckaia S. A.* : Extracția industrială, „Him. Prom., febr. 1956, p. 88

STAȚIE PILOT UNIVERSALĂ PENTRU BIOSINTEZE

Ing. MONA VOCIU, ing. Al. IONESCU, chim. Al. ISCOVICI

Obținerea pe cale biosintetică a unor produse chimice organice cu structură complexă în condiții mult mai economice decît pe cale de sinteză chimică a determinat dezvoltarea rapidă a acestui sector industrial în toată lumea în ultimii 10 ani. În afară de alcooli și acizi organici, industria de biosinteză produce astăzi antibiotice, vitamine, hormoni, etc, ca urmare a tipului de microorganisme folosite și a condițiilor de mediu, temperatură, aerare, *p*H, concentratie, etc, la care acestea sînt supuse. Datorită numărului mare de factori care intervin într un asemenea proces, precum și datorită complexității acestuia, cercetarea în faza de laborator este cu mult mai puțin concludentă pentru culegerea de date necesare fabricației decît în oricare alt proces de sinteză chimică, această fază neducînd decît la parametri calitativi. Din acest motiv aplicarea biosintezei pe scară industrială în condiții economice, este condiționată de o experimentare în fază pilot în care să se poată reproduce la scara corespunzătoare condițiile la care vor fi supuse microorganismele în etapa următoare.

Pornind de la aceste premize, Institutul de Cercetări Antibiotice a construit un pilot universal pentru biosinteze în care, în afara măsurilor luate, specifice acestor procese, privind condiții de fermentare, extracție și purificare, s a avut în vedere domeniul larg de posibilități pe care biosinteza îl oferă pentru ca această stație să fie cu adevărat universală. De aceea utilajul cheie — fermentatorul — (fig. 1) a fost astfel conceput încît, după necesități, să permită trei sisteme de agitare diferite, trei sisteme diferite de aerare a mediului de cultură precum și toate posibilitățile de dirijare și control al procesului în timpul desfășurării lui. În ceea ce privește

agitarea masei în timpul fermentației, pe axul agitatorului se pot monta fie două discuri cu cîte 6 palete fiecare (fig. 1 *b*) fie 4 palete a căror înclinație este variabilă (fig. 1 *a*) fie o elice deschisă (fig. 1 *c*) care împreună cu barbotorul inelar de aerare formează sistemul Waldhof — larg folosit în indus-

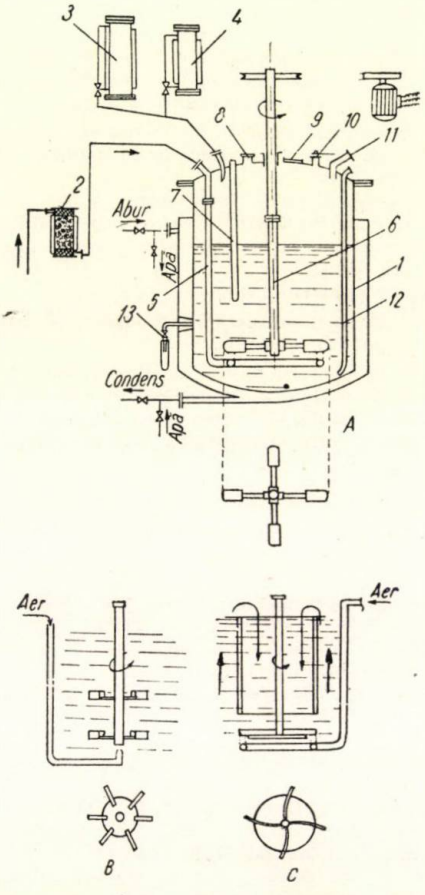


Fig. 1 *A* — agitator cu palete de înclinație variabilă
B — agitator cu palete fixe
C — sistem Waldhoff

1—vas de fermentație; 2—filtru individual de aer; 3—vas pentru precursor; 4 — vas pentru antispumos; 5—barbotor (interșanjabil 6-ax agitator (interșanjabil) 7—teacă pentru termometru; 8— gură de vizitare; 9—vizor; 10—ștuț pentru însămînțare; 11—ștuț ieșire aer; 12=sifon de transvazare; 13—ștuț pentru luat probe.

tria de biosinteze. La oricare dintre sistemele de agitare descrise turația este variabilă așa încît, în același vas, se pot încerca condițiile cele mai diferite de agitare pentru culegerea parametrilor necesari.

În ceea ce privește aerarea, aceasta se poate face fie printr un barbotor cu o singură deschidere (fig. 1 *b*) al cărui diametru poate fi variat prin înșurubarea unor doze diferite, fie prin barbotoare inelare (fig. 1 *a* și *c*) ale căror diametre, număr de găuri și mărime pot fi variate. Dotarea acestor fermentatoare cu aparatele de măsură, control si reglare necesare fac posibile limite largi de variere a tuturor factorilor care concură într-un proces de biosinteză și permit stabilirea condițiilor optime în care aceste procese trebuie să decurgă în fază industrială.

EXTINDEREA UTILIZĂRII ANTIBIOTICELOR

EXPERIENȚE ÎN VEDEREA APLICĂRII ANTIBIOTICELOR ÎN AGRICULTURĂ ȘI MEDICINA VETERINARĂ

Institutul de Cercetări Antibiotice a inițiat în colaborare cu Institutele de specialitate ale Ministerului Agriculturii și ale altor departamente, cercetări în vederea extinderii aplicării antibioticelor în agricultură și medicina veterinară.

În laboratorul de micologie (A. Hulea, G. Boltașu, E. Grünberg) s-au început în anul 1956 o serie de experimentări „in vitro" asupra eficienții unor antibiotice față de diferitele bacterii care produc boli importante la plante. Primele 6 bacterii încercate au fost :

Xanthomonas juglandis ce provoacă bacterioza nucului.
Xanthomonas vezicatoria ce provoacă pătarea veziculoasă a tomatelor.
Xanthomonas campestris ce produce putregaiul bacterian al Cruciferelor.
Xanthomonas malvacearum ce produce gomoza bacilară a bumbacului.
Xanthomonas phaseoli ce produce mănarea fasolei.
Corynebacterium michiganense ce produce cancerul bacterian al tomatelor.

Antibioticele folosite au fost : penicilina potasică, streptomicina (sulfat), aureomicina și teramicina, singure și în amestec. Metoda folosită a fost aceea obișnuită a diluțiilor. Pentru verificare s-au făcut și subculturi pe felii de cartofi.

Rezultatele obținute au dovedit că penicilina nu are nici o acțiune asupra bacteriilor menționate. Cea mai eficientă a fost teramicina față de care majoritatea bacteriilor testate a dovedit sensibilitate pronunțată cu excepția lui *Xanthomonas campestris* care este mai rezistent. O eficiență mai mică, dar destul de apropiată, a arătat aureomicina cel puțin față de *X. juglandis*, *X. malvacearum*, *X. vesicatoria*. Streptomicina s a dovedit a fi mai puțin eficace față de majoritatea germenilor testați.

Încercările efectuate cu amestecuri de antibiotice au dus la concluzia că ele sînt mai eficace, în general, decît fiecare din componenți luați separat. Rezultatele cele mai bune le-au dat amestecurile aureomicină-teramicină și aureomicină-streptomicină 1 :1.

Pentru a căpăta o valoare practică rezultatele obținute „in vitro" trebuie aplicate în experimentări pe plante sau semințe.

De asemenea, s-a experimentat (A. Hulea, M. Ivan) influența antibioticelor ca stimulatori de creștere asupra semințelor de diferite legume, insistîndu-se mai mult asupra celor de vinete. S-a constatat că toate 4 antibioticele încercate exercită la o perioadă scurtă de expunere, o influență negativă asupra germinației semințelor și numai la o expunere de 20 ore, procentul de germinație față de martorul ținut în apă, este mai mare. În concentrații de 1000 U/ml și după 8 ore de tratare, s-a observat o slabă acțiune stimulatoare. Aceste rezultate au făcut să deducem că antibioticele au o oarecare acțiune stimulatoare numai în anumite concentrații.

Dintre antibioticele încercate penicilina, și în al doilea rînd streptomicina, au produs o stimulare ceva mai accentuată. Aureomicina și teramicina au arătat o acțiune inhibitoare.

Amestecurile de antibiotice s-au comportat la fel cu antibioticele singure, arătînd în general o scădere în procentul de germinație al semințelor de vinete, față de martorul uscat și un spor cuprins între 10—18 % germinație față de martorul ținut în apă.

Urmărind viteza de pătrundere a antibioticelor în semințe, în vederea stabilirii perioadei optime de tratare, s-a constatat că cel mai repede pătrund teramicina și aureomicina, mai încet a pătruns streptomicina, și foarte încet penicilina.

Puterea stimulatoare a antibioticelor a mai fost urmărită de stațiunea sericicolă Băneasa, la creșterea larvelor de *Bombyx mori* în vederea sporirii producției de fire de mătase. Experiențele au constat în hrănirea larvelor cu frunze stropite cu soluții de diferite concentrații de antibiotice (penicilină, dicilină, streptomicină și teramicină). Rezultatele obținute, deși orientative, îndreptățesc continuarea cercetărilor.

În colaborare cu Institutul de cercetări zootehnice s-au inițiat experiențe în legătură cu stimularea creșterii puilor de găină și a purceilor prin adăugarea la rațiile alimentare de antibiotice preparate în țară, iar în colaborare cu Institutul de patologie și igienă animală s-a încercat eficacitatea dicilinei în combaterea rujetului la porci și s-au obținut rezultate pozitive.

PROBLEMA FIBRELOR POLIVINILICE

Ing. G. KIRMAIER

In acest articol se atrage atenţia asupra avantajelor pe care le-ar prezenta fabricarea în R.P.R. a fibrelor polivinilice. Se insistă în special asupra caracteristicilor fibrelor pe bază de alcool polivinilic, arătîndu-se posibilităţile de ameliorare a acestor fibre prin metode speciale de acetalizare şi de cuplări ulterioare.

Producţia fibrelor sintetice se dezvoltă concomitent în trei mari domenii, şi anume :

— fibrele poliamidice ;

— fibrele nitrilpoliacrilice ;

— fibrele poliesterice.

Fiecare din aceste fibre prezintă anumite avantaje şi dezavantaje specifice. Obţinerea lor este legată de anumite dificultăţi specifice şi folosirea lor dă cele mai bune rezultate în anumite domenii de utilizare specifice.

În afară de aceste trei mari clase, mai există o categorie de fibre sintetice, fibrele polivinilice, care au cunoscut o carieră frămîntată.

Fibrele polivinilice au fost primele fibre sintetice şi fabricaţia lor a început în anul 1932. Sub diferite denumiri comerciale, cea mai cunoscută fiind cea de Pe Ce, s-au produs fibre pe bază de clorură de polivinil perclorurată. Dezvoltarea acestor fibre a fost mult înfrînată de apariţia fibrelor poliamidice şi acum cîţiva ani nu mai jucau decît un rol cu totul secundar. În ultimii ani, fibrele polivinilice au căpătat o importanţă din ce în ce mai mare, manifestîndu-se în special sub trei aspecte diferite :

— Clorură de polivinil (fibre rhovyl, fibroyl, thermovyl, movil) ;

— Diferiţi copolimeri : clorură de vinil şi clorură de viniliden (fibre saran), clorură de vinil şi nitril acrilic (fibre dynel) şi mai ales alcool polivinilic (fibre vinylon, kuralon).

În afară de aceste tipuri de fibre polivinilice relativ mai recente, s-a continuat fabricarea vechilor tipuri de fibre polivinilice Pe Ce şi copolimeri de clorură şi acetat de vinil (vinyon HH).

Sub denumirea generală de fibre polivinilice sînt deci cuprinse un sortiment de fibre cu caracteristici mult mai variate între ele decît diferitele sorturi de fibre poliamidice sau poliesterice.

Caracteristicile generale ale fibrelor polivinilice sînt :

1. Punct de înmuiere scăzut ;
2. Stabilitate chimică foarte ridicată ;
3. Absorbţie de apă redusă.

Punctul 3 este o caracteristică generală a fibrelor sintetice, punctul 1 reprezintă un aspect defavorabil, iar punctul 2 un aspect favorabil al fibrelor polivinilice.

Motivul pentru care ridicăm problema fibrelor polivinilice se datoreşte faptului că în prezent se pun bazele industriei fibrelor sintetice în R. P. R. şi este necesar să ne ferim în egală măsură de a face greşeli de a planifica o producţie prea multilaterală a fibrelor sintetice, ceea ce ar dispersa fondurile de investiţii şi ar conduce la crearea de unităţi de capacitate redusă, nerentabile, sau de a neglija producerea unei clase de fibre sintetice pentru care s-ar dovedi că există condiţii mai economice de obţinere decît pentru alte tipuri de fibre.

Avantajul cel mare al fibrelor vinilice constă în faptul că au la bază monomeri — clorura şi acetatul de vinil — care se sintetizează mult mai economic decît monomerii celorlalte clase de fibre sintetice şi care în orice caz se vor fabrica în tonaje incomparabil mai mari decît necesarul pentru fibre sintetice avînd numeroase aplicaţii în domeniul maselor plastice, al lianţilor şi al auxiliarilor textili. De asemenea filarea se realizează folosind solvenţi uzuali, mult mai ieftini decît dimetilformamida necesară pentru filarea fibrelor nitrilpoliacrilice.

Industria noastră va avea la dispoziţie, în condiţii deosebit de economice, monomerii vinilici şi urmează să decidem dacă nu merită să realizăm o industrie de fibre sintetice bazată pe aceşti monomeri.

O hotărîre nu se poate lua decît în momentul în care vom avea la dispoziţie documentaţii verificate în privinţa costului unităţilor de producţie de fibre polivinilice şi a domeniilor lor de utilizare.

Preţurile internaţionale ale fibrelor polivinilice trebuie analizate în sensul adaptării lor la condiţiile noastre specifice.

Realizării şi posibilităţi de perfecţionare în domeniul fibrelor polivinilice [1,2]

a) *Obţinerea fibrelor pe bază de clorură de polivinil.*

Necesitatea de a folosi clorura de polivinil perclorurată s-a datorat faptului că clorura de polivinil nu putea fi filată nici din topitură şi nici din solvenţi uzuali (s-ar putea folosi tetrahidrofuran).

Filarea clorurii de polivinil a devenit posibilă prin stabilirea solubilităţii sale în amestecuri de sulfură de carbon şi acetonă. Filarea se face pe cale uscată prin evaporarea solventului urmată de recuperarea sa.

b) *Obținerea și caracteristicile fibrelor pe bază de alcool polivinilic* [1], [2].

Tehnologia de fabricație este cunoscută din publicații anterioare, așa încît nu vom insista decît asupra unor aspecte caracteristice și a cercetărilor care sînt în curs.

Alcoolul polivinilic se obține prin saponificarea acetatului de polivinil. În timpul hidrolizei se produce întotdeauna și o depolimerizare și în consecință, pentru a putea conta cu certitudine pe alcool polivinilic cu grad de polimerizare cuprins între 1 000—2 500, trebuie să luăm ca punct de plecare acetat de polivinil cu grad de polimerizare mai ridicat.

Hidroliza grupelor acetil trebuie să aibă loc în proporție de minimum 99%, căci influențează defavorabil termostabilitatea fibrelor, iar conținutul de cenușă să fie mai redus decît 0,5%, căci provoacă colorarea fibrelor la temperaturi mai înalte.

Soluțiile de alcool polivinilic în apă, avînd concentrații cuprinse între 12—18%, se filează în băi saline care conțin fie 380—400 g/litru Na_2SO_4 și 20—30 g/litru $ZnSO_4$, fie 350—500 g/litru $(NH_4)_2SO_4$ la 35...40°C. Vitezele de filare sînt cuprinse între 30—60 m/min și fibrele se etirează în proporție de 10—80%.

Calitatea fibrelor obținute depinde în cea mai mare măsură de tratamentele ce urmează după filare în scopul insolubilizării.

Fibrele produse de industria japoneză se bazează pe două post-tratamente consecutive, primul, un tratament termic, urmat de tratare cu formaldehidă.

Tratamentul la cald are loc fie în aer cald la 210...230°C timp de 15 secunde—5 minute, fie la 130...140°C timp de 1—2 ore în băi saturate de $(NH_4)_2SO_4$. Rezultatele obținute cu aer cald sînt superioare celor obținute cu băile de $(HH_4)_2SO_4$ și fibrele rezultate după formalizare prezintă, în apă, la fierbere, o contracție de numai 2—3%, ceea ce este remarcabil pentru fibre vinilice.

Formalizarea se realizează cu băi avînd următoarea compoziție :

51 părți H_2O;
20 părți N_2SO_4;
25 părți Na_2SO_4;
4 părți HCHO.

Operația are loc la 75°C și durează 40 minute. Gradul de formalizare final este de 35—40%.

Dacă se formalizează fibrele netratate în prealabil la cald, ele sînt insolubile în apă însă prezintă o contracție puternică. Pentru a putea face tratamentul la cald este necesar să fie prezente cît mai puține grupe acetil și deci saponificarea să fie cît mai completă.

Din 930 kg alcool polivinilic rezultă 1 000 kg fibre.

Principalele caracteristici ale fibrelor de alcool polivinilic comparativ cu ale celorlalte fibre chimice sînt cuprinse în tabela 1. Caracteristicile se referă la fibre scurte și nu la fire de mătase.

Datele cuprinse în tabela 1 apar incomplete prin lipsa caracteristicilor fibrelor clorvinilice sau perclorvinilice și pot fi suspectate de neobiectivitate, ele fiind reproduse după autorii care lucrează în domeniul fibrelor de alcool polivinilic.

De aceea completăm aceste date prin redarea în tabelele ce urmează, a caracteristicilor fibrelor sintetice, comunicate în lucrări recente.

În linii generale, datele din tabelele 2, 3 și 4 confirmă datele din tabela 1.

Repriza fibrelor vinylon la diferite umidități relative ale aerului este redată în tabela 5.

Absorbția de apă a fibrelor după centrifugare este cuprinsă între 20—30%.

Punctul de înmuiere 210...220°C, ceea ce reprezintă o temperatură ridicată pentru fibre vinilice.

Tabela 1 [1]

Caracteristici	Vinylon (alcool polivinilic)	Nylon	Perlon	Dacron	Orlon	Viscoză	Acetat
Rez. g/den uscat							
uscat	2—6	4,3	4,7	4,3	2,6	1,7—3,2	1,1—1,4
umed	1,8—5	3,8	4,1	4,2	2,4	0,9—2,8	0,7—1,0
Alungirea %							
uscat	15—30	50	56	55	33	15—25	20—25
umed	20—40	56	60	55	33	20—35	35
Modul de elasticitate kg/mm²	250—1100	140	196	200—400	420	900	400
Revenire % după alungire 2%	65	100	—	100	90	63	94
3%	55	100		85	80	46	85
5%	43	100		67	64	35	58
10%	33	90		40	37	26	26
Greutate specifică	1,26	1,15	1,13	1,40	1,17	1,53	1,30

Tabela 2 [3]

Fibre sintetice	Rezistență la rupere g/den	Reszitență relativă umed/uscată	Alungiere %
Nylon	4,5—5,5	85—90	15—25
Perlon	5—6	85—90	15—25
Terilenă	4,5—5,5	97—100	19—23
Rhovyl	2,8—3,2	100	12—15
Pe Ce	1,8—2,2	100	24—40
Vinyon HH	0,7—1	100	100—120
Saran	1,15—3,2	100	15—30
Dynel	2,4—3,4	100	32—50
Orlon	4,2—4,8	95	15—17

Tabela 3 [4]

Fibre sintetice	Rezistență la rupere g/den	Alungire %
Orlon 81 (mătase)	5,3	16
Orlon 42 (fibre)	1,9	22,5

Tabela 4 [5]

Fibre sintetice	Rezistență la rupere g/den	Alungire %
Rhovyl fibre	2,7—3,0	18—26
Orlon fibre	1,5—2,3	26—32
Vinylon fibre (alcool polivinilic)	3—8	10—30
Dynel fibre	3,0—3,8	35—45
Terilenă fibre	3,5—4,0	25—45
Nylon fibre	4,4—5,0	35—40
Perlon fibre	4,9—5,5	35—45

Tabela 5

Repriza fibrelor de alcool polivinilic în funcție de umiditate relativă a aerului la 20 °C

Umiditatea relativă %	50	65	80
Repriza %	3,5	5	7

Fibrele au o rezistență la frecare de 5—20 ori mai mare decît lîna și de 3—5 ori mai mare decît bumbacul. Rezistența la îndoiri repetate este de asemenea foarte bună.

Un inconvenient important al fibrelor de alcool polivinilice constă în faptul că au o revenire elastică redusă, ceea ce cauzează boțirea materialelor textile.

Rezistența față de agenții chimici și față de solvenți este bună.

Fibrele au o rezistență neașteptat de bună față de acizi și de alcali și de asemenea o rezistență foarte bună față de bacterii, ciuperci, apă de mare și radiații ultraviolete.

Contrar premizelor (existența de grupe hidroxilice neblocate) fibrele au o aptitudine redusă la vopsire, datorită structurii lor puternic cristaline.

Este demn de subliniat că pe cînd pînă acum trei ani s-au atins abia rezistențe de 3 g/den, în prezent se obțin în mod curent rezistențe de 6—8 g/den, iar în instalații pilot chiar fibre cu 10 g/den rezistență la rupere.

Producția de fibre pe bază de alcool polivinilic este astăzi concentrată în Japonia, unde cercetările în acest domeniu au început în anul 1938.

Producția a cunoscut următoarea evoluție:

Anul	cantitatea tone
1952	2 700
1954	3 400
1955	9 000
1956	15 000
1957	25 000 — 30 000 (producție apreciată)

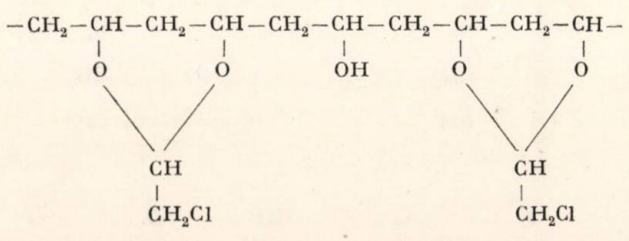
Prețurile japoneze pentru diferite fibre au fost următoarele în anul 1956, luînd drept bază 100 pentru vinylon:

Vinylon	100
Bumbac	57
Viscoză	57
Acetat	64
Lînă	210
Mătase	670
Nylon	240
Orlon	240
Dynel	200
Dacron	230

Fibre de alcool polivinilic modificate [1]

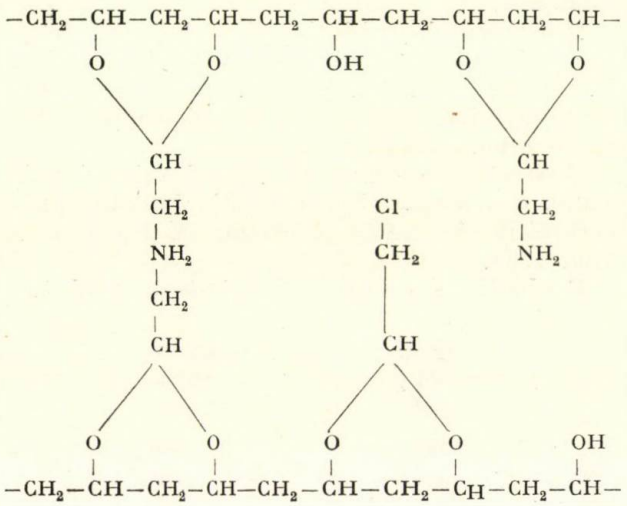
Existența grupelor OH reactive deschide posibilitatea de a ameliora fibrele prin diferite reacții de cuplare.

Vinylon C rezultă prin acetalizare cu cloracetaldehidă în loc de formaldehidă formîndu-se:



Sensibilitatea la apă a noilor fibre este ceva mai mică, iar stabilitatea lor chimică ceva mai mare. Ceea ce prezintă importanță este faptul că datorită prezenței atomului de clor reactiv, cuplări ulterioare devin posibile.

Vinylon AN. Prin tratarea vinylonului C cu amoniac sau amine se introduc grupe aminice şi rezultă vinylon aminalizat :

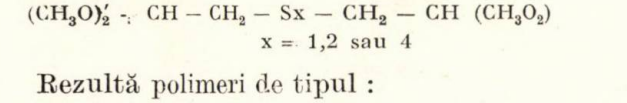


Vinylon AN se vopseşte cu coloranţi acizi la fel de uşor ca şi lîna.

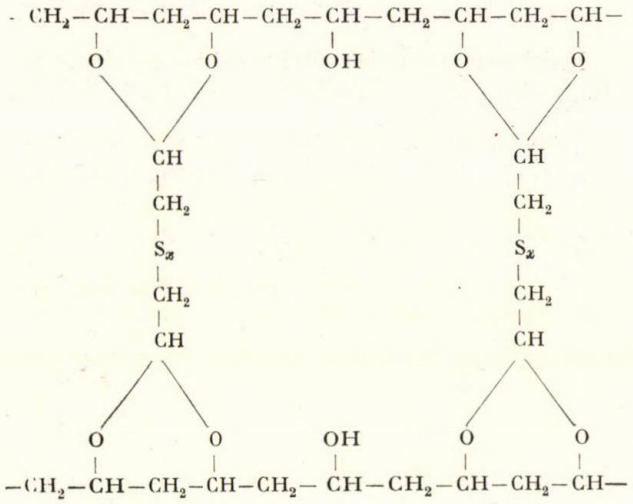
Acetalizarea cu aldehide aromatice. Prin acetalizare în emulsie cu benzaldehidă, clorbenzaldehidă sau dimetilaminobenzaldehidă rezultă fibre cu elasticitate ameliorată, ceea ce este important, ţinînd seama de şifonabilitatea ridicată a materialelor din fibre de alcool polivinilic.

Acetalizarea cu dialdehide. Prin acetalizare cu glioxal sau aldehidă malonică se obţin punţi transversale care au drept rezultat ridicarea punctului de înmuiere al fibrelor.

Vinylonul S se obţine prin acetalizare cu produşi de tipul :



Rezultă polimeri de tipul :



Importanţa acestui tip de fibre constă în faptul că se ajunge la termostabilitate fără tratamente prealabile la cald înainte de formalizare. Datorită renunţării la tratamentul la cald se poate lucra şi cu alcool polivinilic mai puţin curat. Se poate folosi astfel direct acetat parţial saponificat şi chiar numeroşi copolimeri.

În anul 1952, prof. Z. A. Rogovina ajuns la concluzia că deşi fibrele de alcool polivinilic prezintă anumite avantaje, totuşi ţinînd seama de baza redusă de materii prime (acid acetic) de dificultăţile de obţinere a polimerului şi a fibrelor (necesitatea tratamentelor termice şi chimice ulterioare) şi preţul lor ridicat, fabricarea lor nu este recomandabilă [6].

Lucrările publicate în anul 1956 şi dezvoltarea rapidă a producţiei în Japonia, nu par să justifice aceste reţineri.

Randamentul faţă de acetilenă a crescut în cîţiva ani de la 50 la 70% şi preţul fibrelor este în scădere tinzînd, după anumite păreri, către preţul bumbacului.

Fibrele de alcool polivinilic au numeroase domenii de utilizare, dintre care principalele sînt stofele pentru îmbrăcăminte exterioară, ţesăturile şi tricotajele pentru linjerie şi uneltele pescăreşti [7].

Din lipsă de experienţă proprie în domeniul fibrelor de alcool polivinilic, nu propunem fabricarea lor în R. P. R. Ţinînd seama însă că din toate fibrele sintetice, fibrele pe bază de alcool polivinilic sînt susceptibile de cele mai profunde ameliorări faţă de stadiul lor actual de obţinere, cuplat cu baza lor de materii prime, pe deplin asigurată în R. P. R. şi cu preţul lor modest, preconizăm o analiză atentă a posibilităţilor de producţie în cadrul industriei de fibre sintetice în ţara noastră.

Bibliografie

[1] *Sakurada I.* : Fibre pe bază de alcool polivinic, Textil Rundschau, 1956, nr. 8. pag. 451.

[2] *Carpenter C.* şi *Wheeler O.* : Fibre din alcool polivinilic, Textil Research Journal, 1956, nr. 4, pag. 317.

[3] *Bell A.* : Domeniie de utilizare ale fibrelor chimice. Rayonne et fibres synthétiques, 1956, nr. 6, pag. 461.

[4] * * * : Fibrele Orlon S.V.F., 1956, nr. 3, pag. 138.

[5] *Koch P.* : Caracteristicile fibrelor sintetice (Tabele). Textil Rundschau, 1956, nr. 1.

[6] *Rogovin Z. A.* : Chimia şi tehnologia fibrelor artificiale. Traducere din limba rusă. Ed. Tehnică. 1952

[7] *Kainer F.* : Alcoolul polivinilic în industria textilă. Melliand Textilberichte, 1956, nr. 5, pag. 559.

UN CHIMIST STUDIAZĂ INFRAMICROBIOLOGIA

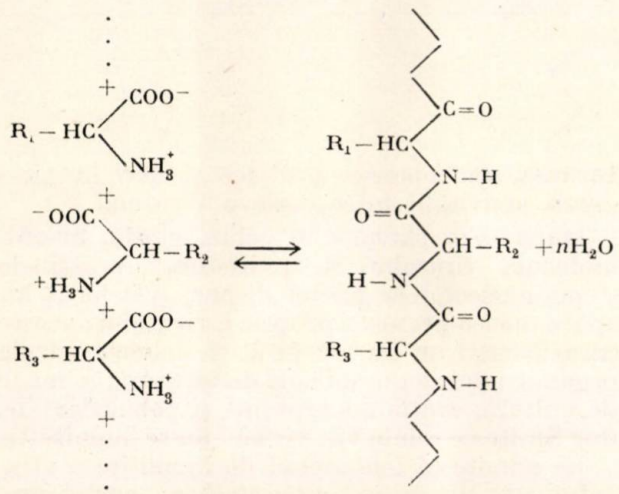
CONSTANTIN—SIMION DONGOROZI

Autorul demonstrează că sinteza nucleo-proteidei virus în celula gazdă este catalizată de enzimele de „apărare".

PROBLEME VECHI...

Formarea proteinelor

În mediu apos, în prezența proteazelor, proteinele sînt hidrolizate în α - amino-acizi. Proteazele sînt catalizatori organici, deci catalizează și reacția inversă hidrolizei, pînă la stabilirea unui echilibru :



Valoarea energiei libere a acestei reacții în condițiuni standard (la temperatura de 25°C = 298°K și presiunea de 1 atm) oscilează între + 2000 și + 3000 cal/mol, în funcțiune de natura radicalilor R_1, R_2, ... R_n, deci :

$$\Delta G^1_{298} \approx + 2500 \text{ cal/mol.}$$

Sinteza proteinelor nu se poate realiza spontan în condițiuni standard, valoarea energiei libere de reacție fiind pozitivă.

În intervalul restrîns de temperatură în care se pot încălzi proteinele fără a se denatura, variațiunea energiei libere de reacție cu temperatura este neglijabilă.

Există, însă, o diferență apreciabilă a volumelor molare :

$$\Delta V \approx - 14 \text{ cm}^3\text{/mol,}$$

deci utilizarea de presiuni ridicate va favoriza reacția.

$$\int_1^p \Delta V dp \approx - 14 \cdot 0{,}0242 \ (p\text{-}1) \text{ cal/mol.}$$

$$(1 \text{ cm}^3 \cdot \text{at} = 0{,}0242 \text{ cal})$$

Pentru a avea echilibru la 298°K, trebuie ca

$$\Delta G^p_{298} = 0.$$

Deci :

$$14 \cdot 0{,}0242 \ (p\text{-}1) \approx 2500$$

sau

$$p \approx 7400 \text{ at.}$$

S. E. Bresler și colaboratorii săi au reușit să resintetizeze proteina din produsul hidrolizei ei enzimatice, aplicînd presiunea indicată de calculul termodinamic. Materialul de sinteză era : un hidrolizat proteic — peptide cu catene scurte, formate din 6 — 10 resturi de α-amino-acizi —, cantități foarte mici de protează și substanțe tampon, care asigurau condițiunile optime pentru acțiunea proteazei. Hidrolizatele proteice erau complet lipsite de proprietățile proteinelor din care proveneau. După resinteză sub presiune, proteinele își recăpătau proprietățile inițiale, — imunologice, enzimatice sau hormonale. Deci s-a reușit, în aceste experiențe, să se realizeze întocmai configurația macromoleculei proteice.

Într-o altă experiență, s-au ținut sub presiune, în prezența proteazei, soluția unei proteine native, nescindate, și *L* (+)-fenil-alanină, într-o concentrație care depășea de cîteva ori proporția acestui amino-acid în proteină ; s-a constatat că *L*(+)-fenil-alanina a intrat în macromolecula proteinei, scoțînd de acolo o cantitate echivalentă de *L*(—)-tirozină.

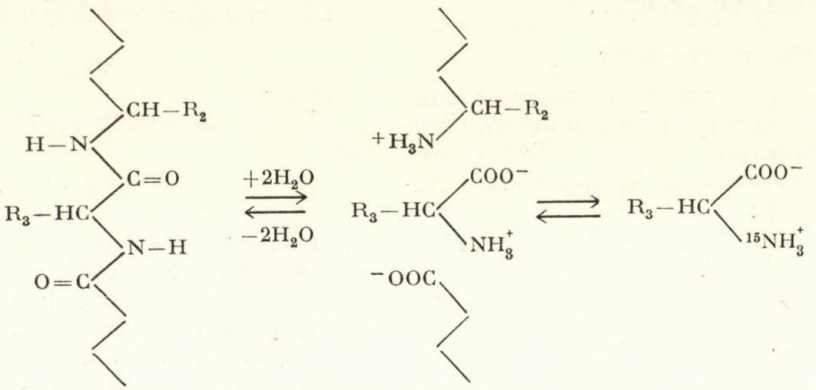
În celulă, factorul care deplasează echilibrul spre sinteză este suprafața de despărțire, formată, în deosebi, de nucleo-proteide ; acestea sînt îmbibate puternic cu apă, formează o masă gelatinoasă, în care aproape întreaga suprafață a macromoleculelor este accesibilă pentru adsorbție. Pentru ca acest sistem să funcționeze, este necesar să i se furnizeze energie pentru desorbția macromoleculelor proteice formate pe suprafața gelului. Această energie este furnizată de procesele de respirație sau fermentație, care sînt cuplate energetic cu sinteza proteinelor.

Hidroliza și sinteza proteinelor se desfășoară sub acțiunea proteazelor și sînt reacții normale și permanente ale organismului. Cînd hrana nu conține amino-acizii necesari, sau în intervalul de timp dintre două digestii, se produce

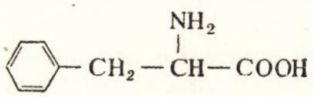
o reconstrucție a proteinelor organismului. Un exemplu impresionant este acel al organismului unui mamifer înfometat, care nu încetează de a secreta lapte.

Experiențele făcute cu molecule de amino-acizi „marcate" cu izotopi au arătat că *toate proteinele organismului se găsesc în stare de reînoire neîncetată.*

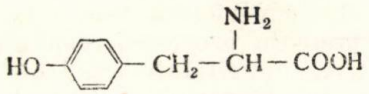
Schimbul ce are loc între moleculele „vechi" de amino-acizi, legate peptidic în macromolecula proteinei, și moleculele „noi" de amino-acizi, libere, se denumește *transpeptidare.*



Am văzut că în cursul unui proces de transpeptidare realizat *in vitro*, *L*(+)-fenil-alanina a înlocuit *L*(−)-tirozina în macromolecula proteinei.



L(+)-Fenil-alanina



L(−)-Tirozina

Deci, se poate ca un amino-acid din catena polipeptidică a proteinei să fie substituit, prin transpeptidare, cu un amino-acid foarte asemănător, care apare într-o concentrație mai mare decît cea normală, și atunci proprietățile proteinei se modifică.

Înmulțirea virusurilor

Virusurile sînt *substanțe definite.* În 1935, W. M. Stanley a reușit să obțină virusul mozaicului tutunului în stare cristalizată. Au fost cristalizate apoi și alte virusuri ale plantelor și virusul poliomielitei. Nu au putut fi cristalizate virusurile animalelor, dar multe au fost obținute în stare de puritate, prin aplicarea metodelor curente din clasa proteinelor (salifiere, ultracentrifugare, etc.). Prin recristalizare, acțiunea infecțioasă a virusurilor nu scade, dar dispare prin denaturare cu agenții obișnuiți.

Toate virusurile plantelor și cîteva virusuri ale animalelor și omului (febra aftoasă, encefalomielita, poliomielita, poliedria viermilor de mătase) au fost obținute ca nucleo-proteide pure.

Virusurile de dimensiuni mari (virusurile gripei, ectromeliei, limfogranulomului, psittacozei, etc.) sînt cenapse nucleo-proteido-lipidice sau chiar glucido-lipidice; în aceste cazuri, nucleo-proteida virus nu a putut fi izolată în stare pură, încercările de îndepărtare a componentei lipidice sau glucidice ducînd la denaturarea componentei proteice și deci la pierderea activității infecțioase a virusului.

După ce a pătruns în celula gazdă, macromolecula virusului se reproduce: proteinele și polinucleotidele gazdei dispar, și în locul lor apare nucleo-proteida proprie a virusului; aceste transformări nu au loc decît în celulele vii ale organismului sau în culturi de țesuturi; în medii de cultură, conținînd proteine și polinucleotide, dar lipsite de celule vii, virusul nu se înmulțește.

Se admite că fenomenul de înmulțire a virusului este un *proces autocatalitic*: nucleo-proteida virus, întocmai ca un organism viu, are proprietatea de a dirija și organiza sinteza unei nucleo-proteide identice ei însăși, extrăgînd pentru aceasta atît materiile prime cît și energia necesară din celula gazdă.

Acetilarea grupărilor aminice sau fenolice nu inactivează virusul mozaicului tutunului; nici oxidarea menajată a grupărilor sulfhidrilice nu-l inactivează: în plantă are loc refacerea lor; dar introducerea de iod în nucleul tirozinic duce la inactivarea completă a virusului.

Virusurile, întocmai ca și proteinele globulare native, au un anumit *tip de structură intramoleculară* (configurație specifică), pe cînd celulele vii au un anumit *tip de structură intermoleculară* (W. M. Stanley).

Chimioterapia virozelor

Astăzi, chimioterapia virozelor este la același stadiu la care era chimioterapia bolilor microbiene înainte de a se fi descoperit acțiunea bacteriostatică a sulfamidelor.

Bibliografie

[1] J. Baddiley: *Nucleic Acids, Nucleosides and Nucleotides*, Ann. Rev. Progress of Chemistry, 1951, *47*, 253.
[2] J. W. Beard: *The chemical, physical and morphological properties of animal viruses*, Physiol. Rev., 1948, *28*, 348.
[3] A. Boivin: *Acquisitions récentes sur les nucléoprotéides, constituants des cellules des êtres supérieurs et des microorganismes*, Exp. ann. Biochim. méd., 1944, *4*, 7.
[4] P. Boulanger, J. Montreuil: *La structure des acides ribonucléiques*, Exp. ann. Biochim. méd., 1953, *15*, 245.
[5] W. C. Boyd: *Fundamentals of Immunology*, New York, 1947.
[6] J. Brachet: *Synthèse des protéines et ribonucléoprotéides*, Exp. ann. Biochim. méd., 1951, *12*, 1.
[7] S. E. Bresler: *Uspehi Sovremennoi Biologhii*, 1950, *30*, 90; *Voprosî Filosofii*, 1951, *3*, 82; *Priroda*, 1952, *8*, 31.
[8] E. J. Cohn, J. T. Edsall: *Proteins, Amino Acids and Peptides*, New York, 1945.
[9] J. N. Davidson: *The Biochemistry of the Nucleic Acids*, London-New York, 1950.
[10] V. Desreux: *État macromoléculaire des acides nucléiques*, Exp. ann. Biochim. méd., 1954, *16*, 53.
[11] G. M. Findlay: *The chemotherapy of human virus infections*, J. Pharmacy Pharmacol., 1951, *3*, 193.
[12] S. Glasstone: *Thermodynamics for Chemists*, New York-Toronto-London, 1950.
[13] J. Grégoire: *Virus et nucléoprotéines*, Gaz. méd. France, 1950, *57*, 305.
[14] M. A. Lauffer, W. C. Price, A. W. Petre: *The nature of viruses*, Adv. in Enzymol., 1949, *9*, 171.
[15] C. Levaditi, P. Lépie: *Les Ultravirus des Maladies Humaines*, Paris, 1948.
[16] C. Levaditi, P. Lépine, J. Verge: *Les Ultravirus des Maladies Animales*, Paris, 1943.
[17] D. J. Lloyd, A. Shore: *Chemistry of the Proteins*, London, 1938.
[18] C. D. Neniţescu: *Tratat Elementar de Chimie Organică*, *II*, Bucureşti, 1947.
[19] F. F. Nord, R. Weidenhagen: *Handbuch der Enzymologie*, Leipzig, 1940.
[20] J. H. Northrop, M. Kunitz, R. M. Herriott: *Crystalline Enzymes*, New York, 1948.
[21] N. W. Pirie: *Development of ideas on the nature of viruses*, Brit. Med. Bull., 1948, *5*, 329.
[22] M. Polonovski, P. Boulanger, M. Macheboeuf, J. Roche: *Biochimie Médicale*, Paris, 1952.
[23] F. D. Rossini: *Chemical Thermodynamics*, New York — London, 1950.
[24] C. Sannié: *Les virus-protéines*, Exp. ann. Biochim. méd., 1939, *2*, 88.
[25] G. M. Schwab, H. Kraut, A. Schäffner, K. A. C. Elliott: *Handbuch der Katalyse*, *III*, Wien, 1941.
[26] K. M. Smith: *Recent Advances in the Study of Plant Viruses*, London, 1951.
[27] W. M. Stanley: *Viruses*, in D. E. Green: *Currents in Biochemical Research*, New York, 1946.
[28] J. B. Sumner, K. Myrback: *The Enzymes*, New York, 1950
[29] F. Tayeau, E. Neuzil: *Action biochimique des ultravirus*, in M. Polonovski: *Pathologie Chimique*, Paris, 1952.
[30] H. Ulich: *Chemische Thermodynamik*, Dresden, 1930.

...CONCLUZII NOI

Formarea proteinelor

Redăm echilibrul ce se stabileşte între o proteină şi produşii hidrolizei ei enzimatice prin stenograma:

$$P \rightleftarrows \Sigma \nu_i p_i , \qquad (1)$$

în care P reprezintă proteina, p_i — peptidele sau amino-acizii care se obţin prin hidroliza enzimatică a proteinei P, iar ν_i — numărul de moli din specia p_i.

Notăm cu a_P activitatea proteinei P şi cu a_{p_i} activitatea substanţei p_i.

Denumim *condiţiuni biologice standard* condiţiunile pe care le oferă celula organismului normal.

Raportul dintre produsul activităţilor substanţelor p_i, luate la puterile ν_i, şi activitatea proteinei P, este constant în condiţiuni biologice standard:

$$\frac{\Pi a_{p_i}^{\nu_i}}{a_P} = K_a . \qquad (2)$$

Activitatea proteinei în condiţiuni biologice standard este constantă. Rezultă că *produsul activităţilor substanţelor obţinute prin hidroliza enzimatică a proteinei, fiecare activitate fiind ridicată la o putere ce reprezintă numărul respectiv de moli, este constant în condiţiuni biologice standard.* Denumim acest produs: *produs de activitate*, şi-l desemnăm prin simbolul $\mathcal{A}$:

$$\mathcal{A} = \Pi a_{p_i}^{\nu_i} . \qquad (3)$$

Între activitatea şi concentraţia substanţei p_i există relaţiunea:

$$a_{p_i} = f_{p_i} \cdot c_{p_i} .$$

Coeficientul de activitate, f_{p_i}, este constant în condiţiuni biologice standard. Deci *produsul concentraţiilor substanţelor p_i, luate la puterile ν_i, este constant în condiţiuni biologice standard.* Denumim acest produs, prin analogie cu produsul de solubilitate din chimia minerală: *produs de hidroliză*, şi-l desemnăm prin simbolul $\mathcal{H}$:

$$\mathcal{H} = \Pi c_{p_i}^{\nu_i} . \qquad (4)$$

Formarea şi hidroliza unei proteine se explică astfel pe baza produsului de activitate: cînd, pentru o proteină P, produsul activităţilor substanţelor obţinute prin hidroliza ei enzimatică, p_i, luate la puterile ν_i, este mărit, printr-o cauză oarecare, astfel încît valoarea lui întrece produsul de activitate al proteinei P, se formează o nouă cantitate din această proteină; cînd, din contră, produsul activităţilor substanţelor p_i, luate la puterile ν_i, este micşorat, printr-o cauză oarecare, şi valoarea lui este mai mică decît produsul de activitate, proteina se hidrolizează.

Să considerăm două proteine diferite, P şi P', prezente în aceeaşi celulă.

Fie

$$\mathcal{A} = \Pi a_{p_i}^{\nu_i}$$

produsul de activitate al proteinei P, și

$$\mathcal{A}' = \Pi a_{p'_{i'}}^{\nu'_{i'}}$$

produsul de activitate al proteinei P'.

Există, firește, valori ale lui i și i' pentru care:

$$p_i = p'_{i'}.$$

Aceasta înseamnă, în cuvinte, că există produși identici — amino-acizi sau peptide — care se obțin prin hidroliza enzimatică — și servesc la sinteza enzimatică — a celor două proteine diferite.

Dacă, pentru aceste valori ale lui i și i',

$$a_{p_i}(\mathcal{A}) < a_{p'_{i'}}(\mathcal{A}'),$$

atunci proteina P' se transformă în proteina P:

$$P' \rightarrow P.$$

Notația din stenograma (1) poate fi extinsă: P poate reprezenta o nucleo-proteidă, iar p_i — produșii hidrolizei ei enzimatice, — peptide, amino-acizi, nucleotide, nucleozide, etc.

Înmulțirea virusurilor

Orice catalizator accelerează deopotrivă cele două reacții antagoniste ale unui echilibru chimic; deci, sub acțiunea catalizatorului, echilibrul nu se deplasează, ci numai se stabilește mai repede.

Dacă nucleo-proteida virus ar avea proprietatea de a efectua sinteza unei nucleo-proteide identice ei însăși, atunci ar trebui să aibă proprietatea de a realiza și hidroliza acestei nucleo-proteide.

Sinteza și hidroliza unei nucleo-proteide sînt două reacții antagoniste ale unui echilibru chimic; în celula vie, acest echilibru este deplasat spre sinteză, dar în mediu apos, în prezența enzimelor și la presiune normală, echilibrul este deplasat spre hidroliză.

Dacă se admite ipoteza că fenomenul de înmulțire a virusului se realizează în celula gazdă printr-un proces autocatalitic, atunci se impune cu necesitate concluzia că virusul nu poate fi păstrat în mediu apos, la presiune normală, — concluzie absurdă, deoarece virusul poate exista în aceste condițiuni.

Deci: *fenomenul de înmulțire a virusului nu se realizează printr-un proces autocatalitic.*

Macromolecula nucleo-proteidei virus are o arhitectură complicată și exact definită: este de la sine înțeles că pentru a se putea efectua sinteza acestei macromolecule trebuie să fie prezent un catalizator — cel puțin unul — cu activitate strict specifică; dar acest catalizator nu poate fi, în nici un caz, însăși nucleo-proteida virus.

Ipoteza că s-ar găsi în organism, a priori format, catalizatorul strict specific necesar sintezei virusului nu poate fi reținută, deoarece: 1) ar trebui să se găsească în organism o colecție întreagă de catalizatori de sinteză, pentru toate speciile de virusuri, și 2) dacă toate materialele necesare sintezei virusului s-ar găsi de la început în organism, atunci, cînd condițiunile energetice ar fi favorabile, sinteza virusului ar trebui să se producă fără a mai fi nevoie să pătrundă din afară virusul respectiv: virozele nu ar mai fi boli infecțioase, ci s-ar datora numai unor cauze endogene.

Catalizatorul necesar sintezei virusului nu poate fi de natură exogenă, deoarece atunci virusul nu ar mai avea acțiune infecțioasă, agentul de transmisiune al virozei urmînd să fie însuși catalizatorul. Experiența a arătat, însă, că virusul este dotat cu activitate infecțioasă.

Să rezumăm: *sinteza virusului nu se poate efectua în absența unui catalizator cu activitate strict specifică; acest catalizator nu poate fi însuși virusul, nu există în organism înainte de a pătrunde virusul, și nici nu vine din afară.*

Ce mai rămîne atunci? Să admitem că *acest catalizator se formează în organism după ce a pătruns virusul.*

În general, organismul răspunde la pătrunderea unei proteide străine prin anticorpi sau enzime de apărare.

De rîndul acesta, organismul să răspundă tocmai prin formarea catalizatorului necesar sintezei acestei proteide străine?

Enzimele de apărare au o activitate hidrolitică strict specifică: ele nu hidrolizează decît proteida străină care a provocat apariția lor.

Enzimele de apărare sînt catalizatori organici: deci catalizează și reacția inversă hidrolizei, pînă la stabilirea unui echilibru.

Prin urmare: *sinteza nucleo-proteidei virus în celula gazdă este catalizată de enzimele de „apărare".*

Pentru înmulțirea virusului, prezența enzimelor de „apărare" este o condițiune necesară, dar nu și suficientă.

Sensul în care se deplasează echilibrul:

$$P \rightleftarrows \Sigma \nu_i p_i,$$

în care P reprezintă nucleo-proteida virus, iar p_i — produșii hidrolizei ei enzimatice, este determinat de energia liberă de reacție, ΔG.

Produsul de activitate al nucleo-proteidei virus este funcțiune de energia liberă de reacție:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}\ (\Delta G).$$

În concluzie: *fenomenul de înmulțire a virusului se realizează în celula gazdă, în prezența enzimelor de „apărare", numai dacă valorile lui i și i' pentru care*

$$p_i = p'_{i'}$$

satisfac inegalitatea :

$$a_{p_i}(\mathcal{A}) < a_{p'_{i'}}(\mathcal{A}'), \qquad (5)$$

în care $\mathcal{A}$ reprezintă produsul de activitate al nucleo-proteidei virus, iar $\mathcal{A}'$ — produsul de activitate al nucleo-proteidelor celulei gazde.

Încercările de a reproduce fenomenul de înmulțire a virusului în afara celulei vii, fără catalizatori strict specifici și la presiune normală, sînt zadarnice.

Chimioterapia virozelor

Problema chimioterapiei virozelor poate fi rezolvată, deoarece *un amino-acid din componenta proteică a nucleo-proteidei virus poate fi înlocuit, prin transpeptidare, cu un amino-acid foarte asemănător, care apare la nivelul celular într-o concentrație mai mare decît cea normală, și atunci produsul de activitate al nucleo-proteidei virus se modifică.*

Discuția problemei :

1. Un amino-acid, p_1, figurează în nucleo-proteida virus într-o proporție mai mare decît în nucleo-proteidele organismului.

În acest caz, medicamentul se găsește printre substanțele care, avînd o structură foarte asemănătoare cu aceea a amino-acidului p_1, pot substitui acest amino-acid, prin transpeptidare, în componenta proteică a nucleo-proteidei virus.

2. Un amino-acid, p_2, apare în nucleo-proteida virus într-o proporție mai mică decît în nucleo-proteidele organismului, sau nici nu se găsește în nucleo-proteida virus.

În acest caz, medicamentul poate fi chiar amino-acidul p_2 : introdus în organism în cantități mari, acest amino-acid poate pătrunde în componenta proteică a nucleo-proteidei virus, dislocînd de acolo o cantitate echivalentă dintr-un amino-acid cu o structură foarte asemănătoare.

În concluzie, *pentru ca o substanță să poată fi folosită în chimioterapia unei viroze, trebuie să îndeplinească următoarele condițiuni :*

a) *să substituie, prin transpeptidare, un amino-acid din componenta proteică a nucleo-proteidei virus ;*

b) *în urma acestei substituiri, inegalitatea (5), care condiționează înmulțirea virusului, să fie suprimată ;*

c) *toxicitatea substanței să fie suficient de redusă.*

În ce privește grupa prostetică a nucleo-proteidei virus — aceleași considerațiuni.

Toate concluziile noi cuprinse în acest studiu au făcut parte din conferința *Termodinamica chimică*, ținută la Facultatea de Chimie din București la 8. III. 1952.

Bibliografie

[1] S. Dongorozi : *Zur Chemotherapie der Viruskrankenheiten*, în I. Pharmazeutisches Symposium : *Chemotherapeutika und ihre pharmakologische Bewertung*, Praha, 1956.

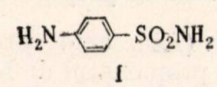
STUDIUL METODELOR DE PREPARARE A PARA-HIDROXI-PROPIOFENONEI

S. DONGOROZI

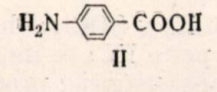
p-Hidroxi-propiofenona se folosește ca medicament (antioestrogen) și ca materie primă la sinteza dietilstilboestrolului. Au fost puse la punct două metode de preparare a p-hidroxi-propiofenonei din fenol și acid propionic — una cu clorură de aluminu, în două faze, și alta su fluorură de bor, într-o singură fază. Metoda cu clorură de aluminu stabilită acum prezintă o serie de avantaje față de metodele cunoscute în literatură.

Cercetarea mecanismului de acțiune a sulfamidelor a condus la noțiunea de *antivitamine* și, în general, de *substanțe antagoniste* — noțiune care s-a dovedit deosebit de fructuoasă în chimia biologică.

Din cauza asemănării de structură, sulfamida (I) poate înlocui acidul *p*-amino-benzoic (vitamina H') (II) în grupa prostetică a unei enzime absolut necesare dezvoltării bacteriilor : sulfamida se strecoară deci într-un lanț de reacții vitale pentru bacterii, dar, la un moment dat, alte particularități ale structurii sale blochează transformările ulterioare, și înmulțirea bacteriilor este astfel oprită.



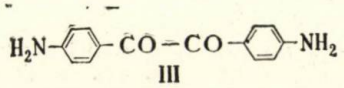
I



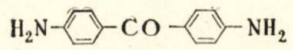
II

Antagonismul poate rezulta și din *dublarea* moleculei : *p, p'*-diamino-benzilul (III) și *p, p'*-diamino-benzofenona (IV) sînt antagoniști ai

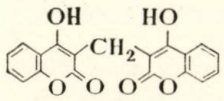
acidului *p*-amino-benzoic (II); metilen-bis- 4-hidroxi-cumarina (V) are acțiune hemoragică, iar 3-metil-4-hidroxi-cumarina (VI) este un compus antihemoragic, etc.



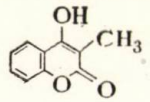
III



IV

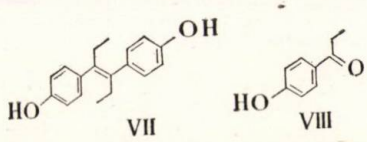


V



VI

Este de așteptat ca substanța ce se obține prin oxidarea dietilstilboestrolului (VII) la nivelul dublei legături etilenice, deci prin *înjumătățirea* moleculei, să aibă acțiune antioestrogenă.



VII VIII

Într-adevăr, *p*-hidroxi-propiofenona (VIII), împiedicînd hipofiza să secrete hormonul gonadotrop care stimulează foliculul (F. S. H.), acționează ca un puternic antioestrogen [1—3].

Sinonime: Frenantol, Posipion, H 365.

Indice de toxicitate: $DL_{50} = 160 \pm 6{,}8$ mg/kg corp [4].

Posologie: se administrează per os, în timpul meselor, de 2—3 ori pe zi cîte 0,05—0,25 g; tratamentul durează 3—4 luni [1].

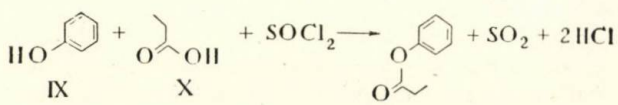
p-Hidroxi-propiofenona nu se folosește numai ca medicament, ci și ca materie primă la sinteza dietilstilboestrolului [5—7].

Descrierea succintă a metodelor de preparare a *p*-hidroxi-propiofenonei

1. Din fenol (IX), acid propionic (X) și $SOCl_2$ se obține propionatul de fenil (XI), după una din metodele:

a) Se tratează X cu $SOCl_2$; clorura acidă formată se toarnă peste IX; se încălzește 3 ore la 130°C, sub agitare energică; produsul de reacție se spală cu o soluție diluată de NaOH și apoi se distilă [8].

b) Se amestecă IX cu X și se adaugă $SOCl_2$; se agită pînă cînd încetează degajarea de HCl și SO_2; se distilă pe baie de ulei, prinzîndu-se fracțiunea 190...210°C; randament: 81—85% din teorie [9, 10].

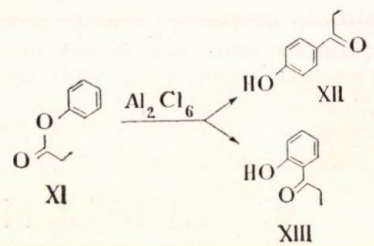


IX X XI

Propionatul de fenil (XI), în prezența Al_2Cl_6, suferă o transpoziție Fries, conducînd la *p*-hidroxi-propiofenonă (XII) și *o*-hidroxi-propiofenonă (XIII):

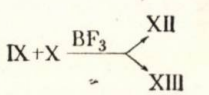
a) Se tratează XI cu Al_2Cl_6 sub agitare puternică; masa de reacție se menține la temperatura camerei timp de 1 oră, apoi se încălzește la 120°C pînă cînd nu se mai degajă HCl (circa 2 ore) [8].

b) Se adaugă treptat XI la o suspensie de Al_2Cl_6 în CS_2; se menține la reflux pînă cînd încetează degajarea de HCl; se distilă CS_2, apoi se încălzește 2 ore la 135...140°C; produsul de reacție se descompune pe ghiață; prin răcire cristalizează XII, alături de XIII care este uleios; randament: 45% din teorie [9—14].

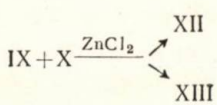


XI XII XIII

2. Într-un amestec de fenol și acid propionic se introduce fluorură de bor timp de 8 ore; se încălzește masa de reacție la 73...75°C timp de 3 ore; se obține *p*-hidroxi-propiofenona cu un randament de 88% din teorie [10]:

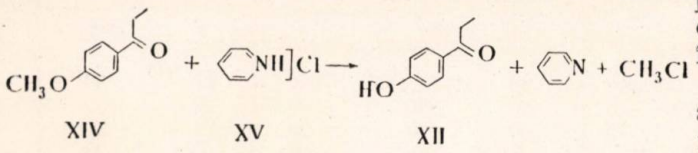


3. Un amestec de fenol și acid propionic se încălzește cu clorură de zinc: se obține *p*-hidroxi-propiofenona cu un randament de 12% din teorie [15]:



4. *p*-Metoxi-propiofenona (XIV) se încălzește la reflux timp de 10 minute cu clorură de

piridiniu (XV) : se obţine *p*-hidroxi-propiofenona cu un randament de 90% din teorie [16] :



XIV XV XII

Analiza critică a metodelor de preparare a *p*-hidroxi-propiofenonei

1. Prepararea propionatului de fenil după metoda *a* [8] comportă două faze. După metoda *b* [9,10], reacţia se execută într-o singură fază şi se obţine acelaşi randament.

Prepararea *p*-hidroxi-propiofenonei după metoda *a* [8] este extrem de dificilă. Şi metoda *b* [9—14] este destul de dificilă : reacţia se execută într-un mediu inflamabil, iar după îndepărtarea sulfurii de carbon rămîne o masă vîscoasă, care spre sfîrşitul reacţiei se solidifică, blocînd aparatura. Aşa cum e descrisă în literatură, metoda nu poate fi aplicată la scară industrială.

2. Metoda cu fluorură de bor este cea mai comodă — se obţine *p*-hidroxi-propiofenona într-o singură fază, cu un randament de 88% — şi dacă fluorura de bor nu ar fi o substanţă de import, această metodă ar fi şi cea mai economică.

3. Metoda cu clorură de zinc nu prezintă interes, randamentul fiind de numai 12%.

4. Metoda de obţinere a *p*-hidroxi-propiofenonei prin demetilarea *p*-metoxi-propiofenonei cu clorură de piridiniu este o metodă de laborator, neeconomică, care ridică problema preparării materiei prime.

METODA CU CLORURĂ DE ALUMINIU

Pentru punerea la punct a metodei de preparare a propionatului de fenil, am efectuat o serie de probe, ale căror rezultate sînt culese în tabela 1.

În probele efectuate pentru punerea la punct a unei metode de preparare a *p*-hidroxi-propiofenonei care să poată fi transpusă la scară industrială, am urmărit :

— înlocuirea solvenţilor inflamabili menţionaţi în literatură — sulfură de carbon, eter de petrol, benzen ;

— mărirea randamentului în izomerul para ;

— simplificarea operaţiunilor de prelucrare a produsului de reacţie.

Masa de reacţie se prezintă sub forma unui ulei vîscos, care se întăreşte la răcire ; nu se dizolvă în sulfură de carbon, benzen, eter de petrol, ligroină.

Complexul *p*-hidroxi-propiofenonei cu clorura de aluminiu este solubil în clor-benzen — fapt ce m-a determinat să folosesc acest solvent ca mediu de reacţie. Singurul inconvenient al clorbenzenului este că ia şi el parte la reacţie, dînd *o*- şi *p*-clor-propiofenonă. Am înlăturat acest neajuns, scoborînd temperatura de adăugare a esterului — pentru a micşora viteza reacţiei secundare — şi purificînd produsul de reacţie prin dizolvare în hidroxid de sodiu — în care *o*- şi *p*-clor-profiofenona precum şi produşii nefenolici nu sînt solubili — şi precipitare ulterioară cu acid sulfuric.

Rezultatele probelor efectuate sînt redate în tabela 2.

Tabela 1

Nr. crt.	Fenol g	Acid propionic g	Clorură de tionil g	Timp de adăugare minute	Temp. de perfectare °C	Timp de perfectare minute	Distilare		Propionat de fenil obţinut	
							Pres. norm. °C	Vacuum °C/mmHg	g	Rt%
1	225	178	293	120	90	120	195...205	—	265	74
2	225	178	293	120	90	120	195...205	—	268	75
3	366	290	476	120	90	120	195...210	—	424	72
4	366	290	476	90	150	120	195...210	—	433	74
5	366	290	553	45	170	60	195...210	—	477	82
6	366	290	553	60	170	60	205...210	—	430	74
7	366	290	553	150	185	60	205...210	—	470	80
8	366	290	553	90	175	60	205...215	—	467	82
9	366	290	553	60	170	60	200...210	—	450	77
10	225	180	300	60	100	60	190...210	—	278	77
11	225	180	300	60	100	60	—	85...89/9	318	88
12	225	180	300	60	125	60	—	84...91/10	305	84
13	225	180	300	60	150	60	—	85...90/10	300	84
14	225	180	300	60	150	60	—	80...85/7	300	84
15	480	384	640	90	150	120	190...210	—	600	80
16	480	384	640	60	150	120	190...210	—	600	80
17	480	384	640	60	90	120	190...210	—	584	76
18	480	384	640	60	150	120	190...210	—	600	80
19	480	384	640	60	150	60	190...210	—	600	80
20	480	384	640	60	170	60	190...210	—	584	76

Tabela 2

Nr. crt.	Mediul de reacție ml		Clorură de aluminiu g	Propionat de fenil g	Temp. de adăugare °C	Timp de adăugare minute	Temp. de perfectare °C	Timp de perfectare minute	*p*-Hidroxi-propiofenonă obținută	
									g	Rt%
1	Sulfură de carbon	200	200	200	37...40	40	135...140	120	60	30
2	„ „ „	200	200	200	37...40	60	100	30	64	32
3	„ „ „	200	200	200	37...40	60	120	60	64	32
4	Eter de petrol	200	200	200	45	120	120	60	64	32
5	„ „ „	200	200	200	45	120	120	60	66	33
6	Nitro-benzen	200	200	200	45	120	120	60	rășini	—
7	Ligroină	200	200	200	75	30	90	120	79	39,5
8	„	200	200	200	70	35	90	120	80	40
9	„	200	200	200	70	35	90...95	120	74	37
10	„	200	250	200	70	35	95	120	80	40
11	„	200	250	200	70	35	95	120	79	39,5
12	„	200	250	200	70	35	95	120	80	40
13	Clor-benzen	200	200	200	55	35	130	30	74	37
14	„	200	200	200	55...60	35	120	30	76	38
15	„	200	200	200	55...60	35	130	30	75	37,5
16	„	200	200	200	55...60	35	110	30	80	40
17	„	200	250	200	45...55	35	115	30	86	43
18	„	200	250	200	45...55	35	130	30	76	38
19	„	200	250	200	45...55	35	115	30	90	45
20	„	200	250	200	45...50	35	115	30	92	46

Reacții

Formarea propionatului de fenil

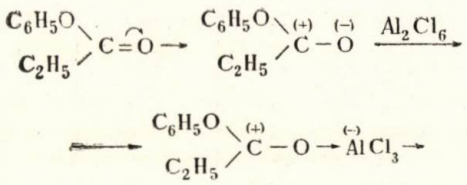
$$C_6H_5OH + CH_3\,CH_2\cdot COOH + SOCl_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3\cdot CH_2\,COOC_6H_5 + SO_2 + 2HCl$$

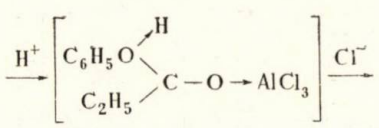
Mecanismul transpoziției Fries

O cantitate extrem de mică de clorură de aluminiu (catalizator) este hidrolizată de urmele de vapori de apă (cocatalizator) :

$$Al_2Cl_6 + 6H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 6H^+ + 6Cl^-$$

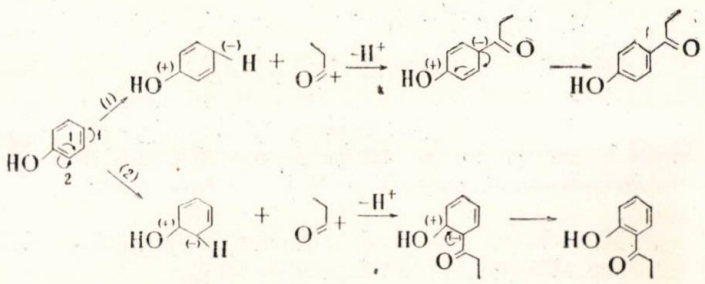
Ionii H^+ și Cl^- reacționează cu complexul clorură de aluminiu-propionat de fenil :



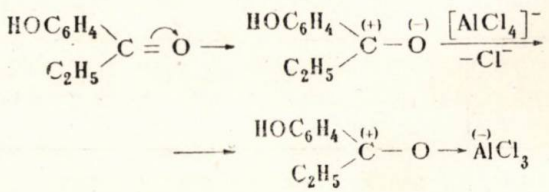


$$\longrightarrow C_6H_5OH + [C_2H_5 - C = O]^+ + [AlCl_4]^-$$

Cationii activi propionil reacționează cu fenolul, eliminînd protoni :

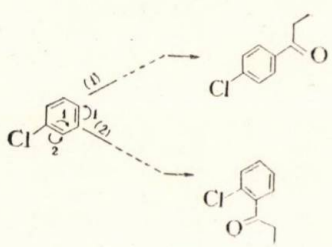


Anionii de tetracloro-aluminat reacționează cu *o*- și *p*-hidroxi-propiofenona, eliminînd ioni de clor :

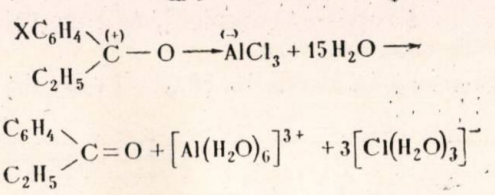


Ionii H^+ și Cl^- puși în libertate reacționează cu o nouă cantitate de complex clorură de aluminiu-propionat de fenil, etc.

Reacție secundară : clor-benzenul concurează cu fenolul la reacția cu cationii activi propionil :

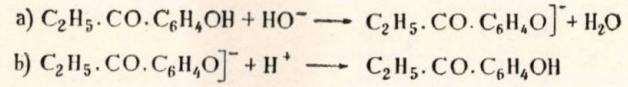


Reacția de descompunere



X = HO, Cl.

Purificarea p-*hidroxi-propiofenonei*



Modul de lucru

Propionatul de fenil (*XI*)

Într-un balon de 3 l, prevăzut cu agitator mecanic, pîlnie de picurare, termometru și refrigerent ascendent cu tub cu clorură de calciu și vas de absorbție pentru acid clorhidric, se introduc :

480 g fenol distilat

384 g acid propionic

și se agită pînă cînd se obține o soluție omogenă.

Se adaugă din pîlnia de picurare 640 g clorură de tionil, picătură cu picătură, sub continuă agitare, timp de 1 oră. Se încălzește treptat la 150°C și se menține această temperatură, sub agitare continuă, timp de 1 oră.

Se distilă pe baie de ulei ; se prinde fracțiunea 190...210°C ; se obțin 600 g XI.

Randament : 80%.

p-*Hidroxi-propiofenona* (*XII*)

Într-un balon de 1 l cu fund rotund, prevăzut cu agitator mecanic cu turație reglabilă, pîlnie de picurare, termometru și refrigerent ascendent cu tub cu clorură de calciu și vas de absorbție pentru acid clorhidric, se introduc :

250 g clorură de aluminiu anhidră, fin pulverizată ;

200 ml clor-benzen anhidru.

Se adaugă din pîlnia de picurare 200 g XI, sub continuă agitare ; în tot timpul adăugării (circa 35 minute) se menține temperatura între 45 și 50°C prin răcire exterioară (cu apă curentă).

Se întrerupe răcirea exterioară și se continuă agitarea încă 30 de minute. Se încălzește treptat la 115°C și se menține această temperatură, sub continuă agitare, timp de 30 minute.

Se lasă să se răcească pînă la 60...70°C, apoi se toarnă conținutul balonului, sub agitare continuă, peste un amestec de 250 ml apă, 750 g ghiață pisată și 150 ml acid clorhidric concentrat. Se spală balonul cu 100 ml apă și 150 g ghiață pisată.

Se lasă să se răcească, apoi se filtrează la trompă. Se spală precipitatul cu circa 2 l apă. Apele mume se păstrează separat (nota 1), apele de spălare se aruncă.

Se agită precipitatul cu 280 g soluție de hidroxid de sodiu 12% pînă cînd se dizolvă aproape complet (circa 30 de minute) ; se adaugă 10 g cărbune decolorant, se agită 5 minute și se filtrează.

Se acidulează filtratul, sub agitare, cu 83 g acid sulfuric 50%, pînă la *p*H 3—3,5.

Se răcește din exterior cu apă curentă și după ce s-a atins temperatura camerei se filtrează. Se spală precipitatul cu circa 1 l apă, pînă cînd apele de spălare nu mai au reacție acidă (*p*H 6,5—7) și se esorează (nota 2).

Se dizolvă precipitatul în 250 ml etanol la reflux ; se adaugă 2,5 g cărbune decolorant, se continuă refluxarea încă 5 minute, apoi se filtrează.

Se toarnă în filtrat 200 ml apă, se încălzește pînă la dizolvare completă, se răcește, se filtrează și se esorează.

Se usucă în etuvă la 70...80°C. Se obțin 92 g pulbere albă microcristalină, cu p. t. 147... 149°C, conținînd 99—100% *p*-hidroxi-propiofenonă.

Randament : 46%.

Contribuții originale

Prepararea *p*-hidroxi-propiofenonei din propionat de fenil, printr-o transpoziție Fries, după metoda ce am pus la punct, prezintă, față de metodele cunoscute în literatură, următoarele avantaje :

a) Mediul de reacție este clor-benzenul, substanță neinflamabilă, în care complexul *p*- hidroxi-propiofenonei cu clorura de aluminiu este solubil — fapt ce ușurează efectuarea reacției și prelucrarea ulterioară a produsului. Clorbenzenul avînd punctul de fierbere destul de ridicat (132° C), încălzirea masei de reacție pentru perfectare se face ușor, asigurîndu-se posibilitatea de agitare, fără inconvenientul de blocare a aparaturii — care se produce în cazul utilizării solvenților indicați în literatură.

b) Adăugarea propionatului de fenil se face la 45...50°C, cu răcire exterioară, pentru a micșora viteza reacției secundare de formare a *o*- și *p*-clor-propiofenonei.

c) Temperatura de perfectare a reacției este 115°C (mai joasă decît temperatura indicată în literatură) : această modificare conduce la un randament mai mare în izomerul para.

d) Izolarea *p*-hidroxi-propiofenonei de produșii secundari de reacție se face prin dizolvare în hidroxid de sodiu și precipitare cu acid sulfuric.

e) Recristalizarea *p*-hidroxi-propiofenonei se face din etanol-apă, eliminîndu-se operațiunile de recuperare indicate în literatură.

METODA CU FLUORURĂ DE BOR

Pentru punerea la punct a metodei de preparare a *p*-hidroxi-propiofenonei cu fluorură de bor, am executat o serie de probe, ale căror rezultate sînt culese în tabela 3.

Tabela 3

Nr. crt.	Fenol g	Acid propionic g	Fluorură de bor g	Temp. de adăugare °C	Timp de adăugare minute	Temp. de perfectare °C	Timp de perfectare minute	*p*-Hidroxi-propiofenonă obținută	
								g	Rt%
1	56	88	100	35...45	360	70...80	60	64	72
2	56	88	100	28...35	300	70...72	90	66	74
3	56	88	100	10...17	300	70	90	62	69
4	56	88	100	24...45	300	65...70	180	74	83
5	56	88	100	30...35	240	65...70	120	76	85
6	56	88	95	30	240	65...70	120	73	82
7	56	88	95	15...25	240	60...70	120	75	84
8	56	88	100	30...35	240	60...70	90	75	84
9	56	66	90	30	240	50...60	90	71,5	80
10	56	45	90	30	240	50...60	90	64	72
11	56	51	90	40	240	50...60	90	67	75
12	56	51	90	30	240	60	90	67	75
13	56	51	80	80...90	240	50...60	90	62	69
14	56	51	80	30...40	240	90...100	90	60	67

Modul de lucru

p-*Hidroxi-propiofenona* (*XII*)

Într-un balon de 500 ml, prevăzut cu agitator mecanic, termometru, tub de introducere a fluorurii de bor și tub cu clorură de calciu, se introduc:

56 g fenol distilat;
88 g acid propionic.

Se începe barbotarea floururii de bor; se reglează în așa fel introducerea fluorurii de bor și răcirea exterioară (cu apă curentă), încît temperatura să se mențină la 30...35°C; se introduc 100 g fluorură de bor în timp de 4 ore.

Se încălzește masa de reacție la 65...70°C timp de 2 ore.

Se lasă să se răcească; cînd conținutul balonului a ajuns la 30...40°C, se toarnă, sub agitare, peste o soluție de 150 g acetat de sodiu în 300 ml apă.

Se filtrează; se spală precipitatul cu circa 2 l apă, pînă cînd apele de spălare nu mai au reacție acidă (*p*H 6,5—7).

Se agită precipitatul cu 216 g soluție de hidroxid de sodiu 12% pînă cînd se dizolvă (circa 15 minute); se adaugă 5 g cărbune decolorant, se agită 5 minute și se filtrează.

Se acidulează filtratul, sub agitare, cu circa 64 g acid sulfuric 50%, pînă la *p*H 3—3,5.

Se răcește din exterior (cu apă curentă) și după ce s-a atins temperatura camerei se filtrează. Se spală precipitatul cu circa 1 l apă, pînă cînd apele de spălare nu mai au reacție acidă (*p*H 6,5—7) și se esorează (nota 2).

Se dizolvă precipitatul în 200 ml etanol la reflex; se adaugă 2 g cărbune decolorant, se mai refluxează 5 minute, apoi se filtrează.

În filtrat se toarnă 150 ml apă, se încălzește pînă la dizolvare completă, se răcește, se filtrează și se esorează.

Se usucă în etuvă la 70...80°C. Se obțin 76 g pulbere albă microcristalină, cu p. t. 147...149°C, conținînd 99—100% *p*-hidroxi-propiofenonă.

Randament: 85%.

Nota 1. — Din stratul uleios se obțin, prin fracționare în vacuum, clor-benzen și *o*-hidroxi-propiofenonă.

Nota 2. — Dacă *p*-hidroxi-propiofenona se folosește ca materie primă la sinteza dietil-stilboestrolului, nu mai este necesară operațiunea de recristalizare din etanol-apă.

Bibliografie

[1] *Perrault M.*: Pres. Méd., *58*, 1010 (1950).
[2] *Rauscher H.*: Arch. Intern. Pharmacodynamie, *92*, 432 (1953).
[3] *Hirtz G., Curlon M.*: J. Méd. Bordeaux, *130*, 604 (1953).
[4] *Scott C. C., Kroc R. L., Stasilli N. R.*: Endocrynology, *59*, 607 (1952).
[5] *Hoffmann — La Roche*: B. P., *596.095*; C. A., 3435 (1948).
[6] *Adler E., Gie G. J., Euler H. v.*: Swed. P., *115.816*; C., 1681 (1947).
[7] *Dongorozi S., Cirja M.*: Revista de Chimie, *11*, 599 (1955).
[8] *Farinholt L. H., Harden W. C., Teris D.*: J. Am. Chem Soc., *55*, 3386 (1933).
[9] *Hartung, Munch, Miller, Crossley*: J. Am. Chem. Soc., *53*, 4153 (1931).
[10] *Auwers K., Pötz H., Noll W.*: Annalen, *535*, 219 (1938).
[11] *Landa S., Procházka J.*: Chem. Listy, *37*, 158 (1943); C. A., *45*, 552 (1951).
[12] *Edkins R. P., Linnell W. H.*: J. Pharm. Pharmacol. *9*, 203 (1936); C., *I.* 4780 (1937).
[13] Organic Synthesis Coll., *2*, 543.
[14] *Gerces A., Szell T.*: Acta Chimica Hungarica ,*3*, 458 (1953).
[15] *Goldzweig K.*: J. pr. [*2*], *43*, 86.
[16] *Buu-Hoï*: Rec. trav. chim., *68*, 759 (1949); C. A., *44*, 4444 (1950).

Lucrarea a fost executată la Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice din București.

La partea experimentală au colaborat tov. T. Gostea și S. Iacobescu, cărora le aduc mulțumiri.

Articolul a intrat în redacție la 30. I. 1956.

DETERMINAREA VITEZEI DE REACȚIE A SULFURII DE MOLIBDEN CU TRIOXIDUL DE MOLIBDEN (II)*)

Ing I. GĂLĂȚENU

În această lucrare, se arată pe scurt teoria reacțiilor în fază solidă și clasificarea lor. Apoi această teorie este aplicată de autor la studiul cineticii reacției $MoS_2 + MoO_3$ $7MoO_2 + 2SO_2$, determinîndu-se astfel stadiile prin care trece reacția, în diferite intervale de timp. Se arată căile posibile de reacție. Studiul permite a se determina condițiile optime de realizare a procesului tehnologic de prăjire a concentratelor de molibdenită.

În prima parte a lucrării „Determinarea vitezei de reacția a sulfurii de molibden cu trioxidul de molibden" s-au studiat condițiile în care reacția are loc și s-a determinat viteza de reacție în funcție de temperatură și compoziția șarjei. În partea II-a se tratează despre mecanismul reacției :

$$MoS_2 + 6\ MoO_3 \rightarrow 7\ MoO_2 + 2\ SO_2 \qquad (1);$$

și de cinetica acesteia.

Reacția (1) avînd loc între substanțe în stare solidă, studiul cineticei se va referi deci la studiul reacțiilor în fază solidă.**).

Pentru a ușura înțelegerea acestei lucrări, consider necesar să fac o mică incursiune în teoria proceselor în fază solidă.

Principiile studiului mecanismului reacțiilor în fază solidă au fost formulate de către G. Tammann, J. A. Hedvall și școala lor, acum vreo 30 de ani. În rezumat, ele sînt :

1. Reacțiile care au loc prin încălzirea unui amestec de substanțe solide (de exemplu : săruri ale acizilor oxigenați și oxizi, oxizi acizi și bazici, metale și oxizi, sulfuri și metale, sulfuri și oxizi etc.) se datoresc numai reacției nemijlocite între substanțele solide ; în această reacție se exclude rolul cîtuși de mic al fazelor lichidă și solidă.

2) Cele formulate la punctul 1) sînt confirmate de :

a) Existența reacțiilor între reagenții în stare uscată ; b) Existența reacțiilor la temperaturi mai joase decît temperaturile de topire a substanțelor inițiale sau a eutecticilor posibile în sistemul respectiv ; c) Existența reacțiilor la temperaturi, cînd formarea fazei gazoase, ca rezultat al descompunerii sau volatilizării a unuia dintre reagenți, aproape nu se observă sau are loc cu o viteză foarte mică ; d) Influența presiunii fazei gazoase asupra vitezei de reacție este aproape neglijabilă și se exclude în cele mai multe cazuri.

3) Reacțiile de tipul sus arătat au loc în sensul obținerii unui efect pozitiv maxim, pînă la o completă reacționare a cel puțin unuia dintre reagenți. În sistemul ce nu conține soluții solide, un echilibru este imposibil, atîta timp cît mai există inepuizat unul dintre reagenți.

Aceste enunțuri ale lui Tammann și Hedvall precum și altele, au avut o influență covîrșitoare asupra dezvoltării mai departe a concepției despre reacțiile în fază solidă. Cu toate acestea, în literatură au apărut lucrări care pun la îndoială unele enunțuri ale școlii lui Tammann. Astfel Balareff exclude aproape complet posibilitatea de reacționare a două substanțe în fază solidă, fără participarea fazei lichide sau gazoase.

Discuția ivită mai tîrziu [9] asupra concepției lui Tamman despre reacțiile în fază solidă, a confirmat-o ca valabilă servind mai departe ca bază teoretică, unei serii întregi de lucrări în acest domeniu [4].

Învățătura lui Tammann privită astăzi prin prisma noilor cuceriri ale chimiei fizicale, are o serie de lipsuri. Astfel unele enunțuri ale teoriei tammanniene, au fost necesare să fie complet modificate. Ginstling [3, 5, 7] în lucrările sale arată anume care dintre enunțuri nu corespund realității, aducînd modificările cuvenite și totodată îmbogățind învățătura despre reacțiile în fază solide. Toate acestea, Ginstling le-a demonstrat experimental, plecînd de la realitatea existentă în practică. După el [7, 8, 9, 10] rolul fazelor lichide și gazoase în mersul reacțiilor în fază solidă, este incontestabil. Bazat pe rezultatele obținute experimental, într-o serie de lucrări, Ginstling trage următoarea concluzie, ceea ce constituie o modificare a principiilor tammanniene :

1) Viteza de reacționare directă între două substanțe solide, după cum s-a arătat anterior [7], poate fi considerată doar ca o parte neglijabilă, din valoarea totală a vitezei, observată practic în reacțiile în fază solidă. Viteza mare a reacțiilor în fază solidă, se poate explica numai prin rolul hotărîtor ce-l au în aceste reacții fazele gazoasă și lichidă.

---

*) Partea (I-a) a se vedea în Revista de Chimie nr. 9/1956

**) Reacțiile în faza solidă se numesc acele reacții, în care substanțele inițiale și cel puțin unul dintre produșii lor, sînt în stare solidă.

2) În timpul mersului reacțiilor în fază solidă, formarea produșilor are loc (chiar de la început pînă la sfîrșit) în mod uniform pe întreaga suprafață a particulelor reagentului „acoperit" și ale cărei diferite porțiuni sînt în mod diferit distanțate de locul de contact cu particulele altuia sau altor reagenți [7, 8]. Aceasta este în contradicție cu negarea rolului fazelor lichidă și gazoasă în mersul acestei reacții. În aceste condiții, mersul reacțiilor în

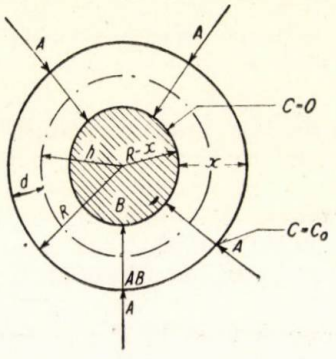


Fig. 1

τ = timpul de reacție
C = Concentrația substanței A în stratul AB
C_0 = Concentrația substanței A la suprafața de separație $A - AB$
D = Coeficientul de difuzie a substanțelor A și AB
X = Grosimea stratului substanței AB
d = Distanța între suprafața de separație a substanțelor A și AB

fază solidă se poate explica numai prin acționarea inclusiv a fazei lichide sau gazoase asupra suprafeței particulelor reagentului așa zis „acoperit".

3) O mulțime de reacții în fază solidă au loc, cu succes, avînd distanțele între particulele reagenților, de milioane de ori mai mari decît razele atomice ale acestora, ceea ce se explică numai prin participarea la reacție a fazei lichide sau gazoase.

Pe baza acestor argumente, Ginstling face o clasificare a tuturor reacțiilor în fază solidă, în următoarele grupe:

A. Procese care au loc prin reacția directă între substanțele solide (fără intermediul fazei lichide sau gazoase).

B. Procese ce au loc prin intermediul fazei gazoase.

C. Procese ce au loc prin intermediul fazei lichide.

D. Procese ce au loc prin intermediul fazelor lichidă sau gazoasă.

Mai departe, fiecare grupă se poate carateriza printr-o serie de variante, privind mecanismul proceselor ce pot avea loc. Schematic, mecanismul reacțiilor în fază solidă se poate ilustra ca în fig. 1 [13].

În cea mai mare parte a proceselor în fază solidă, viteza de reacție este determinată de viteza la difuzie. De exemplu, reacția între substanța A și B, dă un nou compus AB (pentru simplificare considerăm că particulele sînt sferice). Pe măsură ce reacția are loc, grosimea stratului substanței AB se mărește. Această creștere continuă a stratului AB se datorește difuziei substanței A prin stratul AB, către suprafața substanței B, cu o viteză mult mai mică decît viteza reacției chimice între A și B, astfel difuzia determinînd cinetica acestui proces.

Rezistența exterioară la difuzie este mult mai mică decît rezistența la difuzie a stratului AB. Ca urmare a acestui fapt, concentrația substanței A în interiorul suprafeței ce desparte A de AB — practic este constantă.

În suprafața ce desparte stratul substanței AB de substanța B, concentrația lui B este tot timpul practic egală cu 0, din cauza vitezei mari de reacție (în comparație cu viteza de difuzie) a reacției chimice între A și B.

Relația matematică care să arate dependența între X și τ a fost formulată prima dată de G. Tammann și mai tîrziu de W. Jander.

$$X = K\sqrt{\tau} \qquad (2)$$

Înlocuind valoarea lui X în (2) Jander obține ecuația care demonstrează legătura dintre gradul de reacție și durata timpului de reacție:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - Y}{100}}\right)^2 = \frac{K\tau}{R^2} \qquad (3)$$

unde K este o constantă. Trebuie subliniat că Jander a obținut această relație, plecînd de la o tratare mult simplificată a procesului. În relația (2) coeficientul K este un coeficient empiric și nicidecum nu dezvăluie real dependența lui X de constantă, care caracterizează proprietățile fizice ale reagenților în condițiile procesului. Această relație este valabilă numai în cazul particulelor cu suprafețe plane. Jander s-a folosit de această ecuație și pentru determinarea cineticii reacției particulelor sferice. Pentru aceasta, în locul factorului X, care este foarte greu de determinat pe cale experimentală, Jander a introdus în calcul gradul de reacție, care exprimă raportul volumului reacționat la volumul total al particulei:

$$Y = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi (R - X)^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} \cdot 100 \qquad (4)$$

unde Y este gradul de reacție a substanței B, în procente, iar R este raza inițială a particulei B din (3)

$$X = R\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - Y}{100}}\right) \qquad (5)$$

După părerea lui Jander, ecuația (3) exprimă real dependența gradului de reacție a substanței, de raza inițială a particulei. El a experimentat această ecuație la o serie de reacții în fază solidă, care au confirmat teoria prin practică.

Dar Jander a experimentat ecuația la reacții cu grade mici de reacție, adică cu valori mici a raportului $\frac{X}{R}$. Pentru reacții cu valori mari a raportului $\frac{X}{R}$, ecuația sus arătată nu verifică realitatea. De aceea a fost necesară o adecvare a ecuației (3) la realitatea reacțiilor cu grade mai mari de reacție și pentru particule sferice. Neconformitatea cu realitatea, a ecuației (3) pentru valori mai mari ale raportului $\frac{X}{R}$ au arătat-o Juravlev, Augustinin, Budnicov și alți cercetători sovietici. Savantul sovietic Ginstling a rezolvat cu succes această problemă, pornind de la presupunerile făcute în cazul particulelor cu suprafețe plane. La fel a făcut ipoteza că concentrația substanței A în orice moment pe suprafața exterioară a particulei, este egală cu C_0 iar pe suprafața de separație AB — B este egală cu 0. În virtutea simetriei sferice, concentrația C este în funcție numai de distanța r de la centrul sferei.

$C(r)$ poate fi aflat din rezolvarea ecuației lui Fick avînd extremele :

$$\left.\begin{array}{l} C(r) \\ r \\ \tau \end{array}\right| \begin{array}{l} = C_0 \\ = R \\ > 0 \end{array} \qquad (6) \qquad \left.\begin{array}{l} C(r) \\ r \end{array}\right| \begin{array}{l} = 0 \\ = R - x \end{array} \qquad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right) \qquad (8)$$

în coordonate sferice,

sau

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{D}{\varepsilon}\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R-X} \quad (9); \qquad \left.\begin{array}{l} X \\ \tau \end{array}\right| \begin{array}{l} = 0 \\ = 0 \end{array} \qquad (10)$$

unde ε reprezintă coeficientul de proporționalitate în cazul cînd C_0 este concentrația molară :

$$\varepsilon = \frac{\rho n}{\mu}$$

ρ = greutatea specifică
μ = greutatea moleculară a substanței AB
n = coeficient stoechiometric ai reacției care exprimă numărul de moli A ce au reacționat cu un mol B.

După multe transformări matematice a ecuațiilor (8) și (9) Ginstling ajunge la ecuația finală care exprimă real legătura între gradul de reacție pe de o parte, durata procesului și raza particulei de altă parte :

$$I = 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{2/3} = \frac{K^2\tau}{R^2} = K_1\tau \qquad (11)$$

unde G este gradul de reacție în unități zecimale și care este egal cu

$$G = \frac{Y}{100} = 1 - \left(\frac{R-X}{R}\right) \qquad (12)$$

de unde

$$X = R(1 - \sqrt[3]{1-G}). \qquad (13)$$

Reacțiile în fază solidă din punct de vedere al mecanismului, pot avea loc în mod diferit. Astfel reacția poate avea mai multe stadii care la rîndul lor, fiecare stadiu poate fi caracterizat printr-un mecanism diferit de al celorlalte stadii. La început, cînd gradul de reacție este foarte mic, $G \to 0$, reacția se caracterizează printr-o viteză constantă, atîta timp pînă ce procesul nu trece într-un alt stadiu, de exemplu al difuziei, al reacției chimice, al volatizării sau intermediar acestora.

$$K = \frac{G}{\tau}. \qquad (14)$$

Ecuația (11) este satisfăcută numai în cazul cînd viteza de reacție este limitată de difuzie. Prin factor limitant al vitezei de reacție se înțelege care anume factor este cel mai încetinit în procesul respectiv, adică mai bine zis, care factor este frînat în mersul reacției : difuzia, reacție chimică sau volatilizarea unuia dintre reagenți. În cazul cînd viteza de reacție este limitată de viteza reacției chimice, pentru determinarea constanței vitezei este valabilă ecuația :

$$H = (1-G)^{-\frac{2}{3}} - 1 = K_2\tau \qquad (15)$$

Tabela 1

τ	G_{MoS_2}	K_1	K_2	K_J	$K = G/\tau$	Obs.
1	2	3	4	5	6	7
		$t° = 500°C$	$MoS_2 : MoO_3 = 1:3$			
2′	0,0100	0,0005	0,00500	0,000008	0,0050	
4′	0,0175	0,0005	0,00385	0,000012	0,0044	
6′	0,0238	0,0005	0,00300	0,000013	0,0040	
10′	0,0300	0,0002	0,00220	0,000010	0,0030	
20′	0,0350	0,0005	0,00125	0,0000072	—	
34′	0,0432	0.00049	0,000945	0,0000066	—	
64′	0,0500	0,00047	0,000625	—	—	
94′	0,0700	0,0000217	0,000543	—	—	
168′	0,0928	0,0000178	0,000416	—	—	

Tabela 2

τ	G_{MoS_2}	K_1	K_2	K_J	$K = G/\tau$	Obs.
1	2	3	4	5	6	7
		$t° = 600°C$	$MoS_2 : MoO_3 = 1:3$			
2′	0,038	0,00050	0,0125	—	0,0090	
4′	0,080	0,000500	0,0137	—	0,0200	
7′	0,122	0,000500	0,0128	—	0,0175	
12′	0,174	0,000500	0,0100	—	0,0145	
20′	0,220	0,000500	0,00926	—	—	
38′	0,290	0,000500	0,00700	0,000300	—	
68′	0,350	0,000294	0,00590	0,000240	—	
98′	0,390	0,000245	0,00390	0,000237	—	
128′	0,420	0,000218	0,00344	0,000220	—	
158′	0,423	0,000190	0,00350	0,000220	—	
218′	0,476	0,000170	0,00247	0,000182	—	
248′	0,488	0,000157	0,00230	—	—	

Tabela 3

1	2	3	4	5	6	7
		$t° = 700°C$	$MoS_2 : MoO_3 = 1 : 3$			
1,5′	0,148	0,00333	0,0735		0,099	
3′	0,297	0,00467	0,0865		0,099	
5′	0,374	0,000461	0,0740		0,075	
7′	0,440	0,00460	0,0710		0,063	
12′	0,470	0,00300	0,0450			
18′	0,485	0,00210	0,0316			
30′	0,494	0,00133	0,0197			
55′	0,498	0,00074				
95′	0,508	0,000442				
135′	0,512	0,000320				
190′	0,516	0,000231				
240′	0,520	0,000183				

Tabela 4

τ	G_{MoS_2}	K_1	K_2	K_J	$K = G/\tau$	Obs.
1	2	3	4	5	6	7
	$t° = 500°C$		$MoS_2 : MoO_3 = 1 : 6$			
6′	0,044	0,00433	0,0050	0,000336	0,00735	
20′	0,168	0,00300	0,0091	0,000180	0,00840	
35′	0,291	0,00040	0,0074	0,000334	0,00833	
50′	0,330	0,00036	0,0060	0,000320	0,00660	
70′	0,361	0,00030	0,0050	0,000300	—	
97′	0,395	0,00024	0,0041	0,000256	—	
146′	0,443	0,00021	0,0032	0,000225	—	

Tabela 5

τ	G_{MoS_2}	K_1	K_2	K_J	$K = G/\tau$	Obs.
1	2	3	4	5	6	7
		$t° = 600°C$	$MoS_2 : MoO_3 = 1 : 6$			
2′	0,435	0,00100	0,0150	0,000112	0,0217	
4′	0,1040	0,000750	0,0225	0,000324	0,0260	
6′	0,1490	0,000667	0,0186	0,000460	0,0250	
8′	0,1830	0,000875	0,0154	0,000504	0,0230	
13′	0,2380	0,000770	0,0153	0,000580		
18′	0,2500	0,000755	0,0120	0,000555		
23′	0,3280	0,000785	0,0155	0,000680		
33′	0,3840	0,000700	0,0116	0,000682		
48′	0,4330	0,000605	0,0096	0,000625		
78′	0,4900	0,000372	0,0073	0,000625		
108′	0,5850	0,000538	0,0074	0,000625		
138′	0,6320	0,000500	0,00690	0,000620		
168′	0,6700	0,000489	0,00605	0,000625		
198′	0,7050	0,000545	0,00683	0,000590		
240′	0,7450	0,000447	0,00625	0,000570		

iar în cazul cînd factor limitant este viteza de volatilizare, avem ecuația :

$$F = 1 - (1 - G)^{\frac{2}{3}} = K_3\tau \qquad (16)$$

Pe lîngă acestea, în cazul cînd în anumite condiții difuzia sau volatilizarea nu influențează mersul reacției, ca factor limitant, atunci

Tabela 6

τ	G_{MoS_2}	K_1	K_2	K_J	$K = G/\tau$	Obs.
1	2	3	4	5	6	7
		$t° = 700°C$	$MoS_2 : MoO_3 = 1 : 6$			
2′	0,296	0,0060	0,130	0,1134	0,148	
4′	0,500	0,01225	0,147	0,0104	0,125	
6′	0,640	0,01210	0,165	0,0071	0,107	
8′	0,715	0,01210	0,163	0,0059		
13′	0,803	0,01225	0,135			
23′	0,865	0,0073	0,125			
40′	0,897	0,00448	0,0863			
55′	0,920	0,00376	0,0795			
70′	0,930	0,00310	0,0693			
109′	0,944	0,00213	0,0547			
134′	0,954	0,00180	0,0510			
164′	0,965	0,00154	0,0510			
209′	0,980	0,00134	0,0600			
240′	0,985	0,00120	0,0620			

Tabela 7

τ	G_{MoS_2}	K_1	K_2	K_J	$K = G/\tau$	Obs.
1	2	3	4	5	6	7
		$t° = 500°C$	$MoS_2 : MoO_3 = 1 : 12$			
2′	0,0084	0,00075	0,00100		0,0042	
5′	0,023	0,00040	0,000340		0,0046	
9′	0,027	0,00022	0,000222	0,000009	0,0030	
12′	0,0375	0,00016	0,000225	0,0000141	0,0031	
17′	0,039	0,00018	0,000175	0,0000115	0,0023	
38′	0,054	0,0000640	0,000405	0,00000955		
52′	0,067	0,0000576	0,0000965	0,0000102		
67′	0,080	0,0000447	0,0000895	0,0000117		
82′	—	—	—	0,0000133		
97′	—	—	—	0,0000145		
112′	0,113	0,0000356	0,0000845	0,0000133		
127′	—	—	—	0,0000145		
157′	—	—	—	0,0000140		
187′	0,154	0,0000320	0,0000642	0,0000155		
217′	0,172	0,0000276	0,0000633	0,0000165		
239′	0,180	0,0000250	0,0000597	0,0000167		

Tabela 8

τ	G_{MoS_2}	K_1	K_2	K_J	$K = H/\tau$	Obs.
1	2	3	4	5	6	7
		$t° = 600°C$	$MoS_2 : MoO_3 = 1 : 12$			
2′	0,079	0,00100	0,030		0,039	
4′	0,157	0,00140	0,030		0,039	
6′	0,217	0,00134	0,030		0,0362	
8′	0,250	0,00125	0,030		0,0313	
10′	0,264	0,00120	0,0245			
15′	0,334	0,00107	0,0213			
26′	0,410	0,001035	0,0165			
36′	0,479	0,00130	0,0152			
51′	0,525	0,00090	0,0127	0,00865		
61′	0,567	0,000935		0,00102		
91′	0,655	0,00085		0,00089		
121′	0,730	0,00076		0,00104		
151′	0,810	0,00090		0,00120		
176′	0,890	0,00082				
196′	0,915	0,00104				

Tabela 9

τ	G_{MoS_2}	K_1	K_2	K_J	$K = G/\tau$	Obs.
1	2	3	4	5	6	7
		$t° = 700°C$ $MoS_2 : MoO_3 = 1:12$				
2′	0,34	0,0095	0,160	—	0,170	
4′	0,513	0,011	0,155	—	0,128	
8′	0,572	0,0070	0,0962	—	0,071	
11′	0,670	0,00735	0,100	—	—	
15′	0,745	0,00710	0,100	0,00895	—	
21′	0,802	0,0070	0,0935	0,00835	—	
32′	0,860	0,00516	0,0860	0,00725	—	
42′	0,890	0,00441	0,0810	0,00625	—	
57′	0,916	0,0035	0,0755	—	—	
90′	0,942	0,00258	0,0640	—	—	

viteza de reacție poate fi limitată de următoarele reacții :

a) reacții de gradul I
b) reacții de gradul II
c) reacții ce au loc printr-o concentrație constantă a reagenților, la fel reacției de gradul zero.
d) reacții autocatalitice
e) mai multe reacții în serie.

Reacția (1), indiferent de stadiile prin care ar trece, poate să meargă pe diferite căi. Posibilitățile cele mai evidente de decurgere a reacției (1) sînt arătate în schema 1.

Schema 1

$$\underset{A}{MoS_2} + \underset{B}{MoO_3} \rightarrow 7\ \underset{C}{MoO_2} + 2\ \underset{D}{SO_2}$$

1) $A_s + B_s \rightarrow C_s + D_g$ $MoS_2 : MoO_3 = 1:6$ (stoechiometric)

2) $A_s + B_s \rightarrow (BC_s + BC_l) + D_g$

3) $A_s + B_g \rightarrow C_s + D_g$

4) $A_s + B_l \rightarrow C_s + D_g$

---

5) $A_s + B_g \rightarrow BC_s + D_g$ $MoS_2 : MoO_3 = 1:12$ (plus 1,2,3)

6) $A_s + B_l \rightarrow BC_s + D_g$)

7) $A_s + BC_s \rightarrow B_s - C_s + + D_g C_s$ }

8) $A_s + BC_s \rightarrow B_g + C_s + D_g$ }

9) $A_s + BC_l \rightarrow B_s + C_s + D_g$ }

10) $A_s + BC_l \rightarrow B_g + C_s + G_g$ }

---

11) $A_s + B_s \rightarrow A_s + C_s + D_g$ $MoO_3 : MoS_2 = 1:3$ (plus nr. 1, 2,3)

12) $A_s + B_g \rightarrow A_s + C_s + D_g$

13) $A_s + B_l \rightarrow A_s + C_s + D_g$

Indicii s = solid
g = gaz
l = lichid

Efectuînd calculele cinetice conform ecuațiilor (11), (14) și 15) pentru șarje de compoziție diferită $MoS_2 : MoO_3 = 1:3$, $1:6$, $1:12$, la temperaturi 500...600...700.°C, s-au întocmit tabelele 1—9 din care se pot extrage următoarele concluzii :

1. Viteza reacției (1) în diferitele intervale de timp și condiții diferite (temperatura și compoziția șarjei), este limitată de mai mulți factori, care pot să acționeze asupra ei simultan sau succesiv.

2. Raportul $MoS_2 : MoO_3 = 1:3$. La temperatura de 500°C, reacția (1) în intervalul de timp 0′—34′ este dominată de procesul reacției chimice, procesul difuziei fiind cel mai încetinit, (K_1 este constant, pe cînd K_2 este variabil). Întrucît, mai departe, gradul de reacție devenind tot mai mic și întrucît ecuațiile (11) și 15) sînt valabile numai pentru grade mari de reacție, acestea nu mai sînt verificate.

Ținînd seama de caracterul formulei lui Jander (care verifică realitatea numai în cazul cînd G are valori mici), la temperatura 600°C se poate spune același lucru ca și în cazul temperaturii de 500°C, numai că aici este și mai bine conturată valabilitatea celor două ecuații (11) și (3). Astfel, la 600°C în intervalul de timp de la 0′—38′, cînd gradul de reacție este destul de mare, este valabilă ecuația (11), (K_1 constant), ca apoi de la 68′—158′ cînd G tinde spre valori din ce în ce mai mici, raportate la unitatea de timp, să fie verificată ecuația (3). Deci procesul dominant în reacția (1), pe întreg parcursul ei, la temperatura de 600°C, este reacția chimică între particulele de MoS_2 și MoO_3.

La temperatura de 700°C, presiunea parțială a vaporilor de MoO_3 fiind apreciabilă, procesul difuziei are loc intens, concomitent cu procesul reacției chimice. Din tabelă se vede că reacția chimică, pe întreaga gamă de temperaturi de la 500...700°C, se caracterizează ca un proces dominant.

La început, cînd reacția merge foarte încet, la temperatura de 700°C, în primele 2—3 minute, cînd $G \rightarrow 0$, procesul de reacție între sulfură și trioxidul de molibden, este supusă regulii exprimată de ecuația (14).

3. Raportul $MoS_2 : MoO_3 = 1:6$ (Stoechiometric. În cazul șarjelor cu compoziție stoechiometrică, se observă că la 500°C au loc ambele procese, atît difuzia cît și reacția chimică. Analizînd după K_J care este aproximativ constant în intervalul 6′—70′, se poate spune că totuși și în acest caz, procesul care domină este reacția chimică.

La temperatura de 600°C reacția (1) merge intens și procesul este aproximativ în egală măsură determinat atît de difuzie cît și de reacția chimică (K_1 și K_2 în mici intervale de cîteva minute au valori apropiate de constant).

La fel ca în cazul şarjei cu exces de MoS_2, la temperaturi de 600°C se observă că în intervalele de timp (2′—33′) în care G are valori mai mari, în unitate de timp, adică viteza de reacţie este mai mare, reacţia (3) nu verifică realitatea.

Spre sfîrşitul reacţiei, cînd viteza de reacţie este mică ($G \rightarrow$ constant) în intervalul 33′—168′ K_J este constant. Aceasta confirmă că procesul difuziei, în acest interval, este deja mai încetinit decît procesul reacţiei chimice, dominînd ultimul.

La temperatura de 700°C merg intens toate procesele, doar cu mici excepţii la început, cînd se observă cîteva valori constante ale lui K_J (4′—13′). În acest interval, presiunea parţială a vaporilor de MoO_3 este destul de scăzută, ca reacţia (1) să poată avea loc prin intermediul difuziei. Odată ce ea a atins valoarea corespunzătoare, necesară învingerii rezistenţei la difuzie, a stratului deja format de MoO_2 prin intermediul reacţiei chimice, viteza de reacţie depinde deci de aceste două procese, de difuzie şi reacţia chimică. Spre sfîrşitul reacţiei, cînd presiunea parţială a MoO_3 vaporizat a crescut considerabil, se observă o încetinire a reacţiei chimice (134′—164′), ca apoi din nou să meargă intens.

4. $MoS_2 : MoO_3 = 1 : 12$. La temperatura de 500°C reacţia (1) are loc cu o viteză mică, valorile lui $\frac{X}{R}$ sînt mici, fapt ce determină ca ecuaţiile (11) şi (15) să nu poată fi verificate. În primele 5 minute, cînd deja gradul de reacţie este foarte mic, adică $G \rightarrow 0$, viteza este constantă şi procesul se conduce după ecuaţia (14).

În intervalul de circa 67′—112′ K_J este constant. Aceasta demonstrează că la temperatura de 500°C, reacţia este dominată de procesul reacţiei chimice. La temperatura de 600°C se observă o trecere a mersului reacţiei (1) din domeniul difuziei în domeniul reacţiei chimice. De la 0′—8′ procesul reacţiei chimice este încetinit, viteza de reacţie în primele 4 minute fiind constantă (K este constant), ca apoi după 8 minute să aibă loc, cu viteze diferite, atît procesul de difuzie cît şi cel al reacţiei chimice.

La 700°C reacţia (1)merge foarte intens şi au loc simultan toate procesele. Doar în intervalul de 11′—15′ reacţia chimică este puţin mai încetinită decît procesul difuziei.

5. Reacţia (1) la temperatura de 700°C şi raportul molecular între reagent luat stoechiometric, în primele 4 minute are loc monomolecular ($K = 0{,}175$) ca apoi pînă la sfîrşit, să meargă bimolecular ($K = 1{,}70$).

6. În procesul de prăjire a concentratelor de molibdenită (vezi I, Revista de Chimie nr. 9/1956, pag. 531), în cuptoare de diferite tipuri, fluctuaţiile mari de temperatură, uneori depăşind considerabil 700°C (normal 600°C) duc la topirea parţială a trioxidului de molibden şi a amestecurilor eutectice între MoO_3 şi MoO_2, MoO_2 şi Mo_4O_{11} sau chiar între respectiv cei 3 oxizi ai molibdenului, totodată formîndu-se alături de faza lichidă şi o fază gazoasă (MoO_3 vapori) care influenţează direct şi favorizează mersul reacţiei (1).

7. Un studiu temeinic al reacţiilor în fază solidă şi o obiectivitate a interpretării mecanismului acestora, de a scoate în evidenţă rolul fazei gazoase sau lichide, permite cercetătorului de a găsi legile după care se conduce o reacţie sau un grup de reacţii, deci permite de a determina condiţiile optime şi realizarea practică a unui proces tehnologic.

Bibliografie

[1] *Tammann G.* : Z. Allg. Anorg. Ch. 149, 21, 1925.
[2] *Balareff D.* : Z. Anorg. Ch. 136, 216, 1924 ; 138, 252, 1924, 143, 89, 1925.
[3] *Jander W.* : Z. Anorg. Ch. 202, 135, 1931.
[4] *Jost W.* : Diffusion u. chem. Reaktion in fest. Stoffen 1937.
[5] *Jander W.* : Z. Anorg. Ch. 174, 11, 1927.
[6] *Meerson G. A.* şi *Zelikmann A. N.* : Metalurghia redchih metallov, Moscova 1955.
[7] *Ginstling A. M.* : Jurnal pricladnoi himii XXV, 3, 1952.
[8] *Ginstling A. M.* : Jurnal pricladnoi himii XXV, 5, 1952.
[9] *Ginstling A. M.* : Jurnal pricladnoi himii XXV, 7, 1952.
[10] *Ginstling A. M.* : Journal pricladnoi himii, XXIV, 6, 1951.
[11] *Ginstling A. M.* : Jurnal pricladnoi himii XXIII, 12, 1950.
[12] *Ginstling A. M.* : Jurnal pricladnoi himii XXV, 11, 1952.
[13] *Ginstling A. M.* : Jurnal pricladnoi himii XXVI, 6, 1953.
[14] *Gălăţeanu I.* : Revista de Chimie nr 9, 1956, pag. 531.

PREPARAREA ELECTROLITICĂ A PULBERII DE CUPRU

Ing. A. CĂLUȘARU

Concomitent cu studiul polarizării s-a cercetat trecerea de la forma compactă la cea pulverulentă pentru pulberea de cupru. S-a constatat că trecerea se produce la potențiale mai mari decît acelea care corespund începutului curentului limită și mai mici decît acelea corespunzătoare separării hidrogenului. S-au cercetat, de asemenea, condițiile de obținere ale pulberii de cupru, randamentul de curent, suprafața specifică și greutatea volumetrică.

În prepararea pulberilor metalice prin electroliză, pe scară industrială, primul loc în ceea ce privește tonajul, îl ocupă cuprul [1] [2].

Față de celelalte metode de preparare a pulberii de cupru, electroliza este net superioară, atît din punct de vedere economic, cît și din punct de vedere al calității și variației produsului obținut. Posibilitatea reglării procesului în ceea ce privește mărimea particulelor și obținerii pulberilor cu o gamă largă de greutăți volumetrice, face electroliza de neînlocuit în acest caz, [3].

În felul acesta se explică numărul mare de patente și cercetări privind acest subiect [4—4].

Mylius și Fromm [51] fac parte dintre cercetătorii cei mai vechi care au studiat obținerea pulberii de cupru prin electroliză. Ei au folosit soluții diluate de sulfat de cupru și au constatat apariția pulberii la densități ridicate de curent. Ulterior, un mare număr de cercetători, care s-au ocupat de această problemă, au recomandat de asemenea folosirea băilor de sulfat de cupru [26—35].

Obținerea pulberii de cupru din alți electroliți nu are practic întrebuințări, deși s-au făcut încercări în această direcție [5], [6], [9]. Intr-un patent german [5] se descriu încercări de obținere a pulberilor de cupru din soluții de clorură cuprică și cuproasă. Pentru purificarea resturilor de aliaje de cupru și în special alame, V. V. Stender și N. P. Fedotiev [9] recomandă obținerea pulberii de cupru cu anozi de alamă în soluții de acid clorhidric.

În momentul actual se poate considera ca un fapt stabilit că cel mai potrivit electrolit pentru obținerea pulberilor de cupru este reprezentat de băile de sulfați.

Acest electrolit a fost propus prima dată în 1865 [4]. Întregul șir de patente din anii următori s-au ocupat de alegerea unei compoziții raționale a băii și de introducerea și perfecționarea adaptărilor pentru îndepărtarea pulberii de pe catod. De asemenea, s-a studiat influența adaosurilor ca: glicerina [37], cleiul, taninul [52], [17], [38], glucoza, amidonul, gelatina etc [32]. Deși adaosurile influențează obținerea pulberii de cupru, folosirea lor complică procesul tehnologic, impunînd un control analitic dificil, datorită concentrațiilor mici ale adaosurilor.

Substanțele coloidale și cele cu molecule mari, în special taninul, în afară de influența favorabilă asupra ridicării dispersiei pulberii, o feresc de oxidarea ulterioară; de aceea se adaugă și în apa întrebuințată la spălarea pulberilor. Subramanian și Tendolkar [42] au cercetat acțiunea antioxidantă a diferiților acizi și săruri.

În ceea ce privește uscarea, se recomandă uscătoarele cu vacuum la 50°C, pentru scara industrială și alcoolul, pentru scara de laborator [53].

În tabela 1 se dau compozițiile băilor recomandate de cîțiva cercetători.

Tabela 1

Compoziția electroliților și condițiile de lucru pentru obținerea pulberilor de cupru

Cercetătorul	$CuSO_4$ g/l	H_2SO_4 g/l	Densitatea de curent A/dm²	Temperatura °C
Koehler [13]	5—35	5—100	7,5	24—38
Fitzpatrik [14]	23	141	41	54
Fischer [17]	10	45	14,8	54
Osborn și Tuwiner [18]	31—45	175—250	2	60
Tyrell [39]	10	100	2	60
Hoart și Bütler [40]	23,5	115	41	40—45
Hothersall, Gardam [26]	8—12	135—165	7,8	30
Drumiler etc [30]	12,7	92,5	8,1	40
Modi și Tendolkar [32]	20	150	8,6	30

Cercetări microscopice ale pulberii de cupru au fost făcute de Hirakoso [41]. Stabilitatea pulberii de cupru la coroziune în atmosferă uscată sau impurificată de CO_2, SO_2, NH_3, și HCl a fost cercetată de Levin și Pomosov [43]. Fenomenele sintetizării pulberii de cupru au fost descrise de Wright și Smith [44], Pawlek [45] și Cook și Pugh [46]. Kohlschutter [47] a studiat pulberea de cupru la ultramiscroscop.

În fine cele mai noi lucrări au studiat, la un loc cu condițiile de obținere și unele proprietăți ale pulberii de cupru, ca suprafața specifică [32] și conținutul în oxid de cupru [49], [50].

În lucrarea de față s-a urmărit obținerea unor pulberi de înaltă puritate. Folosindu-se un electrolit pur și anozi de cupru electrolitic.

Precauțiile luate la spălare au permis obținerea unor pulberi lipsite complet de oxizi. S-au cercetat randamentul de curent, suprafața specifică și greutatea volumetrică, de asemenea pulberea a fost cercetată și microfotografic.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Dispozitivul de lucru

a) *Măsurarea polarizării.* Schema instalației de măsurare a polarizării este dată în fig. 1.

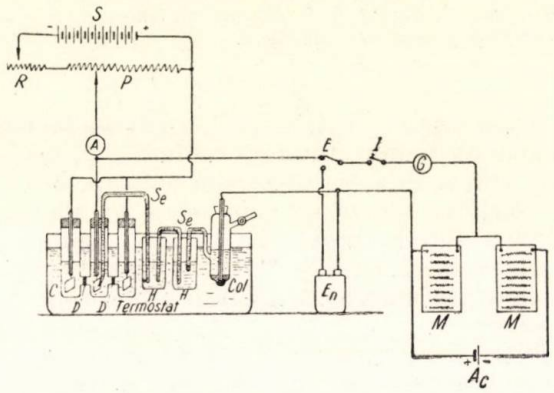


Fig. 1. Instalația pentru trasarea curbelor de polarizare : *C* – celula de polarizare ; *Se* – sifoane electrolitice ; *Col* – electrod de comparație ; *H* – vase intermediare ; *D* – diafragme poroase ; *T* – termostat ; *E* – comutator cu două poziții ; *I* – întrerupător ; *G* – galvanometru cu ac ; *Ac* – acumulator de 2 V ; *M, M* – cutii de rezistență de 11 110 ohmi ; E_n – element normal Weston ; *S* – baterie de acumulatoare de 50 V ; *P* – rezistență potențiometrică de 200 ohmi ; *R* – rezistență variabilă ; *A* – ampermetru.

Celula de polarizare este introdusă în termostatul *T*. Anozii sînt formați din plăcuțe de platină, iar catodul din cupru. Spațiul catodic a fost separat de spațiile anodice prin diafragme poroase, împiedicîndu-se astfel pătrunderea produșilor anodici în spațiul catodic. Sursa de polarizare, formată dintr-o baterie de acumulatoare de 50 V este legată la capetele unei rezistențe potențiometrice *P* prin intermediul rezistenței variabile *R*. Instalația de compensație se compune din două cutii de rezistențe, avînd 11 110 ohmi fiecare, legate în serie. Una din cutii are în momentul inițial toate rezistențele introduse în circuit, iar alta le are pe toate scurtcircuitate. Pentru compensație se scot fișele de la una din cutii și se introduc la cealaltă pînă ce acul galvanometrului rămîne la zero. Pentru determinarea forței electromotoare a acumulatorului se folosește elementul normal Weston. Acumulatorul de la capetele cutiilor de rezistențe, avînd o forță electromotoare de aproximativ 2 V, precizia cu care sînt măsurate potențialele dinamice de electrod este de 0,2 mV.

Trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă s-a efectuat prin observarea depozitului metalic. Formarea depozitului pulverulent se constată cu ușurință, deoarece pulberea formată este slab aderentă.

b) *Prepararea pulberilor.* Pentru prepararea pulberilor s-a folosit instalația de electroliză din fig. 2.

Vasul de electroliză *E*, cu o capacitate de 1 litru, a fost introdus în termostatul *T*. Catodul a fost polarizat pe ambele fețe pentru o utilizare mai bună a suprafeței și obținerea unui produs mai omogen. S-au folosit anozi micști : solubili, din cupru, și insolubili, din plumb, pentru echilibrarea randamentelor de curent anodic și catodic. Egalizarea celor două randamente a făcut posibilă menținerea concentrației constante în timpul preparării ; durata obținerii fiecărei probe a fost de aproximativ două ore. Catodul a fost confecționat din tablă de cupru.

Pulberile obținute au fost separate de electrolit prin filtrare. Întrucît spălarea și uscarea decid puritatea produsului finit în ceea ce privește prezența oxizilor, aceste două operații au fost efectuate cu o atenție deosebită. Spălarea s-a făcut cu apă distilată, foarte rapid, pentru a feri pulberea umedă de contactul cu aerul. După aproximativ 15—20 spălări, pulberea a fost uscată cu un amestec de alcool-benzen în proporții egale. Folosirea acestui amestec a permis evitarea totală a oxidării pulberii. Astfel pulberile au putut fi cercetate la microscopul metalografic, chiar în forma în care au fost obținute.

Spălarea pulberilor numai cu alcool, după indicațiile din literatură [3], nu este pe deplin eficace, deoarece în felul acesta oxidarea pulberii nu poate fi evitată total. Păstrarea pulberilor s-a făcut în vase deschise în atmosferă uscată. În aceste condiții chiar la 10 luni după

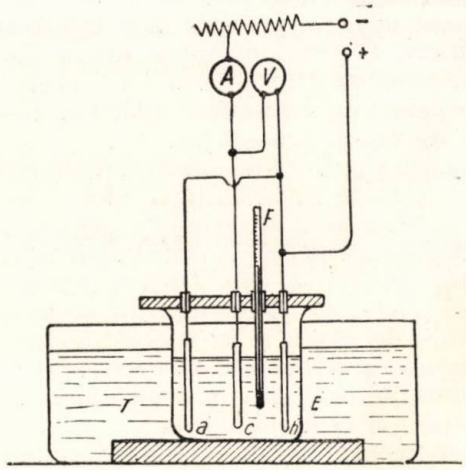


Fig. 2. Schema instalației pentru prepararea pulberii de cupru :

E – vas de electroliză ; *T* – termostat ; *a, a* – anozi ; *c* – catod ; *F* – termometru ; *R* – reostat ; *A* – ampermetru ; *V* – voltmetru.

obținere nu s-a remarcat nici un fel de tendință de oxidare.

c) *Determinarea suprafetei specifice.* Suprafața specifică a pulberilor de cupru s-a determinat prin metoda aplicată la cimenturi [54].

Se știe că dacă se trece un curent de aer printr-un pat de pulbere comprimată la o anumită porozitate, se poate stabili o relație între suprafața specifică a pulberii, debitul de aer, pierderea de presiune din patul de ciment, porozitatea

patului, greutatea specifică a pulberii şi viscozitatea aerului.

Suprafaţa specifică este dată de formula :

$$S = \frac{K_2}{\gamma}\sqrt{\frac{h_1}{h_2}}$$

în care : S este suprafaţa specifică;
K_2 — constantă ;
h_1 — denivelarea în manometru ;
h_2 — denivelarea în fluommetru ;
γ — densitatea pulberii.

$$K_2 = K_1 \frac{\sqrt{\varepsilon^3}}{1-\varepsilon}$$

în care : K_1 este constantă ;
ε — porozitatea patului de pulbere.

$$K_1 = 14\sqrt{\frac{A}{c.l.}}$$

unde : A este suprafaţa bazei patului ;
l — înălţimea patului ;
c — constanta fluometrului egală cu

$$c = \frac{Q}{h_2}\ \frac{\eta}{\rho}$$

Q este debitul de aer trecut prin aparat ;
h_2— denivelarea în fluometru ;
η — viscozitatea aerului;
ρ — densitatea aerului.

Pentru calculul porozităţii se foloseşte formula :

$$G = \gamma V(1 - \varepsilon)$$

în care : G este greutatea pulberii care formează patul de pulbere ;
γ — densitatea pulberii ;
V — volumul patului de pulbere ;
ε — porozitatea.

În cazul de faţă s-au determinat următoarele valori numerice :

$$c = 10^{-6}.\ 10{,}4$$

$$K_1 = 14\sqrt{\frac{A}{c.l}} = 14\sqrt{\frac{0{,}785}{10{,}4 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}44}} = 5\,790$$

$$\varepsilon = 0{,}805$$

$$K_2 = K_1 \frac{\sqrt{\varepsilon^3}}{1-\varepsilon} = 5\,790 \frac{\sqrt{0{,}805^3}}{0{,}195} = 21\,450$$

$$S = \frac{K_2}{\gamma}\sqrt{\frac{h_1}{h_2}} = \frac{21\,450}{8{,}9}\sqrt{\frac{h_1}{h_2}} = 2\,410\sqrt{\frac{h_1}{h_2}}$$

În legătură cu valorile numerice este de remarcat diferenţa valorilor porozităţii folosite în cazul pulberilor metalice, faţă de pulberea de ciment. Pentru pulberi metalice, după cum se remarcă, se folosesc porozităţi de ordinul de mărime a 0,8 în timp ce la cimenturi, porozitarea potrivită este 0,475. Din acest motiv este necesară folosirea unui tub capilar corespunzător pentru fluometru, astfel ca să se poată obţine denivelări suficient de mari în fluometru.

Schema principială a aparatului este indicată în fig. 3.

Altă particularitate a instalaţiei pentru cazul pulberilor metalice este celula de măsurare. Aceasta a fost confecţionată din sticlă de Jena ;

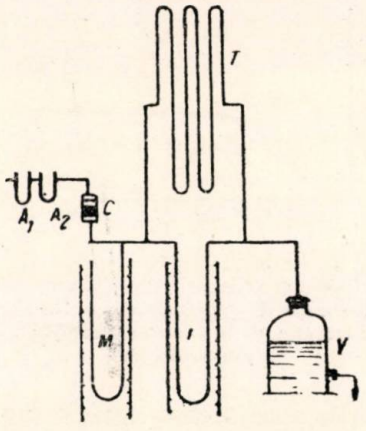


Fig. 3. Schema aparatului de determinare a suprafeţei specifice a pulberilor :

A_1, A_2 — vase pentru uscarea aerului; C — celula de măsurare; M — manometru; F — fluometru; T — tub capilar; V — vas pentru aspirarea aerului prin curgerea apei.

tubul şi pistonul de presare la porozitatea necesară au fost perfect calibrate. Datorită formei dendritice a particulelor, pulberile aveau tendinţa să-şi mărească volumul după presare. Din acest motiv, pentru a avea porozitatea necesară, presarea a trebuit să se facă deosebit de atent.

Reproductibilitatea rezultatelor a fost bună ; diferenţele obţinute în determinările paralele nu au ieşit din limitele preciziei aparatului (1 — 2%).

d) Determinarea greutăţii volumetrice şi determinările la miscroscopul metalografic. Greutatea volumetrică a pulberilor de cupru a fost determinată prin cîntărirea exactă, la balanţa analitică a unui volum determinat de pulbere.

Microfotografiile au fost făcute la un microscop metalografic vertical. Mărirea a fost de 441 ori la observare vizuală şi 480 ori pe ecranul fotografic. Fotografierea pulberilor de cupru (roşii) nu se poate executa în condiţii bune decît pe plăci isopan, deoarece plăcile isocrom sînt insensibile la lumina roşie. În ciuda măririlor relativ mari şi a faptului că pulberea nu avea o suprafaţă lustruită, timpul de expunere pe plăcile isopan a fost de maximum o secundă.

Polarizarea şi trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă

Studiul trecerii de la separarea compactă la cea pulverulentă a metalelor a fost făcut pînă acum în funcţie de densitatea curentului [48], [55]. S-a constatat totdeauna că depunerea

pulverulentă începe după atingerea curentului limită; Loşkarev a arătat că pulberile apar chiar înainte de începutul descărcării hidrogenului, dar nu a delimitat precis zona de trecere.

Deoarece în lucrarea de faţă se urmăreşte potenţialul de apariţie al pulberii metalice,

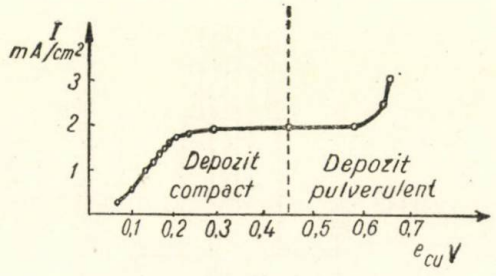


Fig. 4. Curba de polarizare la separarea cuprului dintr-o soluţie de 0,05 *n* $CuSO_4$ + 1 *n* H_2SO_4 la 25°C şi trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă.

trecerea de la forma compactă la cea pulverulentă a fost studiată concomitent cu polarizarea electrodului cercetat.

În cazul cuprului, pulberea apare totdeauna la potenţiale situate între —0,430 — 0,450 V (faţă de electrodul de cupru nepolarizat). Pentru o soluţie de 0,02 *n* $CuSO_4$ + 1 *n* H_2SO_4, trecerea se produce la —0,430 V; în soluţie 0,05 *n* $CuSO_4$ + 1 *n* H_2SO_4 trecerea are loc la 0,450 V; în soluţia 0,1 *n* $CuSO_4$ + 1 *n* H_2SO_4 la —0,450 V, iar în soluţia 0,2 *n* $CuSO_4$ + + 1 *n* H_2SO_4 trecerea se produce la —0,454 V. Aceste potenţiale sînt mai mari decît acelea care corespund începutului curentului limită şi mult mai mici decît acelea care corespund separării hidrogenului. Faptul acesta nu confirmă nici teoria influenţei epuizării filmului

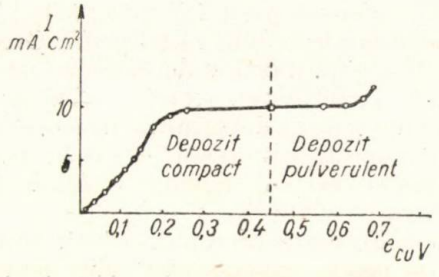


Fig. 5. Curba de polarizare la separarea cuprului dintr-o soluţie 0,2 *n* $CuSO_4$ + 1 *n* H_2SO_4 la 25°C şi trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă.

catodic, drept cauză a formării pulberilor, nici teoria formării pulberilor metalice prin reducere de către hidrogenul atomic, care se formează peste 0,6 V.

Observarea depozitului catodic la potenţiale mai mici decît acelea care corespund formării pulberii arată o mărire a suprafeţii pe care apar proeminenţe aderente. Numai la valorile indicate pe curbe se obţine pe electrozi o pulbere care se poate desprinde uşor de catod.

Întrucît schimbarea caracterului suprafeţei se produce chiar înainte de formarea pulberii, este natural, ca trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă să nu fie marcată de mărirea accentuată a suprafeţei.

Din cele arătate anterior rezultă că este important să se ia în consideraţie potenţialul la care apare pulberea metalică. Dacă s-ar fi ţinut seamă numai de densitatea de curent, nu s-ar fi putut trage altă concluzie decît aceea că pulberea se formează în zona curentului limită, care evident este determinat de difuzie, migraţie şi convecţie.

Concluzia cea mai importantă care se trage din studiul treceriii de la forma compactă la cea pulverulentă în funcţie de potenţialul electrodului este aceea că pulberile de cupru apar la potenţiale mai mari decît acelea corespunzătoare începutului curentului limită şi mai mici decît acelea care corespund începutului descărcării hidrogenului. Acest fapt experimental nu poate fi interpretat pe baza teoriilor existente asupra mecanismului de formare a pulberilor metalice. Într-o lucrare viitoare, în colaborare cu prof. dr. I. A t a n a s i u, se va da o explicaţie acestui fenomen, pe baza aplicării mecanicii cuantice la studiul curentului limită de difuziune.

Randamentul de curent

S-a cercetat influenţa densităţii de curent, concentraţiei şi temperaturii asupra randamentului de curent.

Influenţa densităţii de curent

S-au menţinut constante:

Temperatura . . . . . 25°C
Concentraţia acidului sulfuric . . . . . .150 g/l
Concentraţia sulfatului de cupru . . .10, respectiv 30 g/l.

Rezultatele sînt date în tabela 2.

Tabela 2

Influenţa densităţii de curent asupra randamentului la obţinerea pulberii de cupru

Densitatea de curent A/dm²	Randamentul de curent în %	
	10 g/l $CuSO_4$	30 g/l $CuSO_4$
10	58	67,5
15	43,4	63,6
20	37,8	54,6
25	25	—
30	20,6	42,2
40	—	40,2

Din tabela 2 rezultă o scădere continuă a randamentului cu creşterea densităţii curentului. Acest rezultat era de altfel de aşteptat deoarece pulberea se depune concomitent cu separarea hidrogenului, a cărui cantitate creşte cu creşterea densităţii curentului.

Influența concentrației

S-au menținut constante :

Temperatura . . . . . 25°C
Densitatea de curent . . . . . 35 A/dm²
Concentrația H_2SO_4 . . . . . .150 g/l

Rezultatele sînt date în tabela 3.

Tabela 3

Influența concentrației în $CuSO_4$ asupra randamentului de curent la obținerea electrolitică a pulberii de cupru

$CuSO_4$ g/l	Randamentul de curent %
10	30,6
15	35,5
20	47,5
30	59,5
35	62
40	63

Se știe că valoarea curentului limită de difuziune crește proporțional cu concentrația. Din acest motiv este de așteptat ca, concentrația să producă asupra randamentului de curent un efect opus față de acela produs de densitatea curentului. Acest lucru se poate constata din datele tabelei 3, care arată creșterea randamentului de curent cu concentrația sulfatului de cupru.

Influența temperaturii

S-au menținut constante.

Concentrația $CuSO_4$ . . . . . 20 g/l
Concentrația H_2SO_4 . . . . . .150 g/l
Densitatea de curent . . .30 respectiv 35 A/dm²

Rezultatele sînt date în tabela 4.

Tabela 4

Influența temperaturii asupra randamentului de curent la obținerea electrolitică a pulberii de cupru

Temperatura °C	Randamentul de curent	
	30 A/dm²	35 A/dm²
22	—	37
25	49	47,5
30	50,5	48,8
35	53,2	52,1
40	54	58
45	56	—
50	60,2	—

Ridicarea temperaturii provoacă o creștere a coeficientului de difuziune și deci și a curentului limită. Din acest motiv temperatura acționează în același sens ca și concentrația și invers față de densitatea de curent.

Suprafața specifică

S-a cercetat influența densității de curent, concentrației și temperaturii asupra suprafeței specifice.

Influența densității de curent și concentrației

S-au menținut constante :

Concentrația acidului sulfuric . . . . . .150 g/l
Temperatura . . . . . 25°C

Rezultatele experimentale sînt date în tabela 5

Tabela 5

Influența densității de curent și concentrației asupra suprafeței specifice a pulberilor de cupru

10 g/l $CuSO_4$		20 g/l $CuSO_4$		30 g/l $CuSO_4$	
D_c A/dm²	Supr. spec. cm²/g	D_c A/dm²	Supr. spec. cm²/g	D_c A/dm²	Supr. spec. cm²/g
10	1050	20	1050	10	950
15	1095	30	1200	15	900
20	1120	35	1220	20	985
25	1195	40	1340	25	1160
30	1340	45	1380	30	1200
35	1430	50	1420	35	1620

Ridicarea densității de curent influențează în sensul creșterii suprafeței specifice, iar mărirea concentrației coboară dispersia. Pentru obținerea unor pulberi înalt dispersate trebuie deci să se folosească densități ridicate de curent și concentrații mici. Se remarcă de asemenea posibilitatea obținerii unor produse foarte variate în ceea ce privește dispersia.

Influența temperaturii

S-au menținut constante :

Concentrația H_2SO_4 . . . . . .150 g/l
Concentrația $CuSO_4$ . . . . . 20 g/l
Densitatea de curent . . .20. respectiv 30 și 35 A/dm²

Rezultatele sînt date în tabela 6.

Tabela 6

Influența temperaturii asupra suprafeței specifice a pulberilor electrolitice de cupru

D_c = 20 A/dm²		D_c = 30A/dm²		D_c = 35 A/dm²	
T °C	Super. sp. cm²/g	T °C	Supr. sp. cm²/g	T °C	Supr. sp. cm²/g
30	1270	35	1550	22	1285
40	1270	40	1450	25	1220
45	1230	45	1400	30	1200
50	1190	50	1320	35	1180

Ridicarea temperaturii are o influență în sensul scăderii suprafeței specifice. Formarea pulberilor înalt dispersate este deci influențată de temperaturile joase.

Greutatea volumetrică

Greutatea volumetrică a fost studiată în funcție de densitatea de curent, concentrație și temperatură.

Influența densității de curent și concentrației

S-au menținut constante :

Concentrația H_2SO_4 . . . . . .150 g/l
Temperatura . . . . . 25°C

Rezultatele experimentale sînt date în tabela 7.

Tabela 7

Influenţa densităţii de curent asupra greutăţii volumetrice la diferite concentraţii

10 g/l $CuSO_4$		20 g/l $CuSO_4$		30 g/l $CuSO_4$	
Dnsitatea de curent A/dm²	Greut. vol. g/cm³	Dnsit. de curent A/dm²	Greut vol. g/cm³	Dnsit. de curent A/dm²	Greut. vol. g/cm³
10	0,795	15	0,676	10	0,932
15	0,845	20	0,518	15	0,860
20	0,960	30	0,955	20	0,940
25	1,01	35	1,083	25	0,994
30	0,85	40	1,068	30	1,137
35	0.826	45	0.942	35	0,702
		50	0,890		

Se remarcă neregularitatea variaţiei acestor proprietăţi cu parametrii studiaţi. Această neregularitate se datoreşte diferenţelor între forma şi dimensiunile particulelor obţinute electrolitic.

Influenţa temperaturii

S-au menţinut constante :

Concentraţia acidului sulfuric . . . . . .150 g/l
Concentraţia sulfatului de cupru . . . . . 20 g/l

Rezultatele sînt date în tabela 8.

Tabela 8

Influenţa temperaturii asupra greutăţii volumetrice

D_c = 20A/dm²		D_c = 30 A/dm²		D_c = 35 A/dm²	
Temp. °C	Gr. vol. g/cm³	Temp. °C	Gr. vol. g/cm³	Temp. °C	Gr. vol. g/cm³
30	0,818	25	0,955	22	1,06
35	1,18	30	1,00	25	1,083
40	0,772	35	1005	30	0,942
45	0,95	50	1,035	40	0,931
50	0,825	—	—	45	0,942

Microfotografiile pulberilor de cupru

În fig. 6, 7 şi 8 sînt reprezentate microfotografiile unor pulberi de cupru. Se remarcă existenţa unor direcţii preferenţiale de creştere. Aceasta rezultă mai ales din fig. 7. După cum se vede, fiecare particulă mare este de fapt un aglomerat de particule mai mici, slab legate între ele. În felul acesta se explică friabilitatea mare a pulberilor. Luminozitatea accentuată arată lipsa oxizilor. Culoarea este aceea caracteristică cuprului curat şi nu se observă nici un fel de pete întunecate care să denote prezenţa oxizilor. Este important de remarcat că fotografierea s-a făcut după aproximativ două luni din momentul obţinerii, fapt care arată marea stabilitate la oxidare a pulberilor de cupru obţinute din medii acide.

Dispersia pulberii de cupru este influenţată puternic şi de mediul de electroliză. Astfel pulberile obţinute din medii bazice au o dispersie mult mai mare decît cele obţinute din medii acide.

Fig. 6. Microfotografia unei pulberi de cupru cu suprafaţa specifică de 1150 cm²/g. Mărirea 480 x.

Fig. 7. Microfotografia unei pulberi de cupru cu o suprafaţă specifică de 1380 cm²/g. Mărirea 480 x.

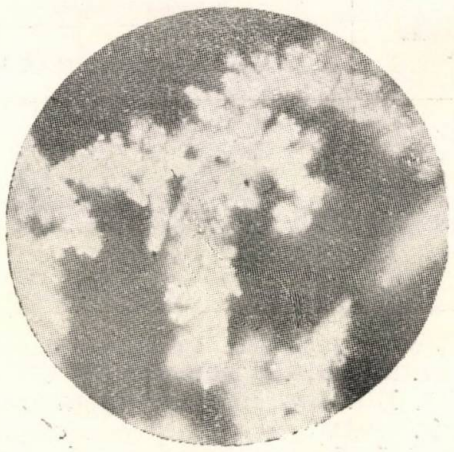


Fig. 8. Microfotografia unei pulberi de cupru cu o suprafaţă specifică de 1850 cm²/g. Mărirea 480 x.

Concluzii

1. Studiul trecerii de la forma compactă la cea pulverulentă în funcție de potențialul electrodului a arătat că pulberea de cupru se formează la potențiale mai mari decît acelea care corespund începutului curentului limită și mai mici decît acelea care corespund descărcării hidrogenului.

2. Pentru prepararea pulberii de cupru se recomandă :

Sulfat de cupru	15—45 g/l
Acid sulfuric	150 g/l
Densitatea de curent	5—50 A/dm²
Temperatura	20...40°C

3. Randamentul de curent la obținerea pulberii de cupru variază între 20 și 70%, în funcție de condițiile de lucru. Suprafața specifică variază între 800 și 1 800 cm²/g, iar greutatea volumetrică între 0,67 și 1,1 g/cm³.

4. Microfotografiile pulberilor de cupru arată existența unor direcții preferențiale de creștere, ceea ce dă pulberilor o formă caracteristică.

Bibliografie

[1] * * * : Met. ind. London, 69, 3, 57, 1946.
[2] *Batchelor C.* : Met. and Alloys, 4, 21, 991 1945.
[3] *Kudra O. K. Ghitman E.* : Electroliticeskoe polucenie metaliceskih poroșkov, Ed. Acad. U.S.S.R., Kiev, 1952.
[4] *Johnson J. P.* : Brit. P, 2106, 1865.
[5] *D. P.* : AEG, 88273, 1894.
[6] *Douglas J.* : U.S.P., 563144, 1896.
[7] *Craig J. I.* : Brit P., 6161, 1913.
[8] *Moore W. C.* : U.S.P., 1254056, 1918.
[9] *Stender V. V., Fedotiev N. P.* : Sov. Pst., 2319, 40 c, 11, 1924, publicat la 28 11 1927.
[10] *Birnbauer E.* : D. P., 473376, 1929; Chem Zbl. I. , 2353, 1929
[11] * * * : S. A. Trefileries et Laminoirs du Havre, Brix P. 303984, 1929 ; Chem. Zbl., I, 2231, 1929 ; D. P. 520835, 1931 ; Chem. Zbl., I, 3508, 1931 ; F. P. 656777, 1929 ; Chem. Zbl. II, 793, 1929 ; U.S.P. 1799157, 1931 ; Chem. Zbl. 11, 118, 1931.
[12] *Koehring R. P., Short C. R.* : U.S.P., 1761016, 1930 ; Chem. Abstr. 24, 3479, 1930.
[13] *Keohler W. A.* : U.S.P., 1777371, 1930 ; Chem. Zbl. II. 3495, 1930.
[14] *Fitzpatrik E., Clark C. W., Tiernam P. A.* : U.S.P., 1804924, 1931 ; Chem. Zbl. II, 627, 1931.
[15] * * * : S. A. le Carbone, F. P., 722319, 1923 ; Chem. Zbl. II, 1831, 1932.
[16] *Lucas J. H.* : U.S.P., 1959376, 1934 ; Chem. Zbl. II, 2595, 1934.
[17] *Fischer J. S.* : U.S.P., 2216167, 1940 ; Ch. Abstr., 35, 695 g, 1941.
[18] *Tuwiner S. B. Osborn W. H.* : U.S.P., 2285762, 1942 ; Brit. P. 524744, 1940 ; Ch. Abstr., 35, 65194, 1941.
[19] *Mehl E.* : Brit., P. 558722, 1944 ; Ch. Abstr. 39, 3739 g, 1945.
[20] *Corsini N.* : Ital. P., 4143014, 1946. Ch. Abstr., 42, 6252 g 1948 ; Ital. P., 426661, 1947 ; Ch. Abstr., 43, 7840c, 1949.
[21] *Primavesi D.* : Brit. P., 5449, 1949.
[22] *Kikuchi T., Yamaguchi K.* : Jap. P. 1514, 1950 ; Ch. Abstr., 46, 7912i, 1952.
[23] *Corsini N.* : U.S.P., 2579551, 1951, Ch. Abst., 46, 1893i, 1952.
[24] *Primavesi D.* : Schw. P., 274307, 1951 ; Ch. Abstr., 46, 6530e, 1952.
[25] *Watanable K, Hanryu T.*, : Jap. P., 1911, 1952 ; Ch. Abstr., 47, 6283f, 1953.
[26] *Hothersall A., Gardam G.* : Metal. Ind., London, 66, 234, 1945, J. Electrodepositors Techn. Soc. 20, 61, 1945.
[27] * * * : Metal Ind., London, 71 226, 1947.
[28] *Jordan J.* : A.B.M., 6, 151, 1950 ; Ch. Abstr., 45, 477g, 1951.
[29] *Mehl E.* : Metal Treatment, 17, 62, 118, 1950.
[30] *Drumiler D, Moulton R, Putnam G.* : Ind. Eng. Chem., 42, 2099, 1950.
[31] *Joski M., Modi H., Tendolkar G.*, : J. Sci. Research, India, 10 B, 1951 ; Ch. Abstr., 45, 6940, 1951.
[32] *Modi H. J., Tendolkar G. S.* : J. Sci. Researrch, India, 12 A, nr. 9. 413, 1953.
[33] *Spinedi P.* : Chemica e Industria, 33, 564, 1951. Ch. Abstr. 46, 4398, 1952.
[34] *Brafman M.*, Hutnik, 18 285, 1951, Ch. Abstr. 46, 6518h, 1952.
[35] *Modi H.* : Bombay Technologist, 2, 78, 1952 ; Ch. Abstr. 48, 468d, 1954.
[36] *Rahman A., Khundkar M. H.* : Pakistan J. Sci. Research, 451, 1952 ; Ch. Abstr., 47, 10376d, 1953.
[37] * * * : Met. Ind. N. Y., 30, 321 — 322, 396—397 ; 436 ; 468—469, 1952.
[38] * * * Met. Ind., London, 65, 9, 138, 1944.
[39] *Tyrell* : J. Inst. Metals, 76, 17, 1949.
[40] *Hoart, Butler* : J. Inst. Met. 78, 351, 1950-51.
[41] *Hirakoso K.* : J. Electrochem. Assoc., Japan, 1,61, 1933 ; 2, 313, 1934 ; Ch. Abstr., 27, 5649, 1933 ; 29, 17167. 1935.
[42] *Subramanyan S., Tendolkar G.* : Current Sci, India, 22, 77, 1953 ; Ch. Abstr., 47, 8610f, 1952.
[43] *Levin* și *Pomosov* : Jurn. Priklad. Him., 23, 949, 1950 Ch. Abstr., 46, 7504c, 1952.
[44] *Wright R., Smith R.* : J. Chem. Soc. 119, 1683, 1921.
[45] *Pawlek F.* : Powder Met. Bull., 6, 83, 1951 ; Ch. Abstr., 46, 11065i, 1952.
[46] *Cook M., Pugh S.* : The Iron and Stel Inst., London Speial rept, nr. 38, 162, 1947 ; Ch. Abstr. 44, 4391, g 1950.
[47] *Kohlschutter V.*, Z. Elektrochem., 30, 164, 1924.
[48] * * * : N. lbl : Helv. Chim. Acta, 137, 1149, 1954.
[49] *Killer K.* : „Untersuchungen über den Kupferoxydgehalt von elektrolitisch hergestellten Kupferpulvern" Promotionsarbeit nr. 2532 Zürich, 1956.
[50] * * * N. lbl. Killer K., Trümpler G. : Helv. Chim. Acta, 2, 491, 1956.
[51] *Mylius* și *Fromm* : Ber, 27, 645, 1894.
[52] *Balșin B. A., Gavrolov A. N.* : Soborn Trudov NIIMAS, 3, 1935.
[53] *Kudra O. K., Ivanov K.* : Jurn. Fiz. Him. 6, 469, 1935.
[54] *Lea F. M., Nurse R. W.* : J. Soc. Chem. Industr. 58, 277, 1939.
[55] *Loșkarev, Ozerov* și *Kudriavțev* : Jurn. Priklad. Him., 3, 294, 1949.

DOZAREA VITAMINELOR B_1, B_2, B_6 ŞI PP DIN COMPLEX B FIOLE

Dr. farm. M. STERESCU, farm. S. ARIZAN, farm. M. DOBROVICI, chim. R. TĂLMACIU

S-a stabilit că metoda polarografică şi metoda fluorometrică, utilizate anterior pentru dozarea vitaminelor B_1 şi B_2 cînd se găsesc împreună într-un amestec, se pot aplica pentru dozarea acestora şi atunci cînd se găsesc în prezenţa vitaminelor B_6, PP, cît şi în prezenţa antipirinei şi uretanului. S-a stabilit un procedeu convenabil pentru dozarea vitaminelor B_6 şi PP, cînd se găsesc în prezenţa vitaminelor B_1 şi B_2, a antipirinei şi uretanului, ca în cazul conţinutului din fiolele de „Complex B". Pentru dozarea vitaminei B_6 s-a utilizat o metodă fotometrică, iar pentru dozarea vitaminei PP s-a utilizat o metodă polarografică.

În două lucrări anterioare [1] şi [2] s-a arătat că pentru dozarea vitaminelor B_1 şi B_2, cînd se găsesc împreună într-un amestec, pot fi utilizate cu succes unele metode fizico-chimice: polarografice, fotometrice şi fluorometrice.

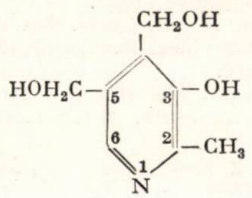
În lucrarea de faţă am încercat să aplicăm aceleaşi metode şi în cazul cînd aceste vitamine se găsesc în prezenţa vitaminei B_6, nicotinamidei, antipirinei şi uretanului; de asemenea, am încercat să găsim o metodă, care să poată fi aplicată pentru dozarea vitaminei B_6 şi a nicotinamidei, în prezenţa vitaminei B_1, vitaminei B_2, antipirinei şi uretanului, ca în cazul fiolelor de Complex B.

Fiolele de Complex B conţin pentru o fiolă: vitamina B_1 0,01 g, vitamina B_2 0,002 g, vitamina B_6 0,01 g, vitamina PP (nicotinamidă) 0,10 g, antipirină 0,12 g, uretan 0,02 g, apă distilată q. s. ad 2 ml.

Pentru dozarea vitaminei B_1 am folosit metoda fluorometrică, după oxidare la tiocrom [1], iar pentru dozarea vitaminei B_2, metoda polarografică [2]. În ambele cazuri a fost necesar, bine înţeles, să verificăm în prealabil, dacă celelalte vitamine şi componente nu interferează.

În ceea ce priveşte metodele cunoscute pentru dozarea vitaminei B_6 (3-oxi-4,5-di(oximetil)-2-metilpiridină), menţionăm că reacţia de cuplare cu acidul sulfanilic diazotat nu poate fi folosită, deoarece nu este specifică; în cazul de faţă interferează şi alţi componenţi (vitamina B_1).

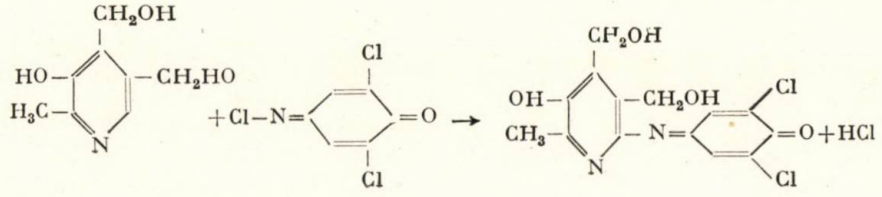
Reactivul Folin-Denis şi clorura ferică nu sînt nici ei reactivi specifici.



R. Kuhn şi I. Löw [3] recomandă o metodă specifică, care se bazează pe însuşirea α - picolinei de a da coloranţi din grupa cianinei. Reacţia, deşi specifică, necesită însă o tehnică delicată.

Metoda Scudi [4] este folosită curent pentru dozarea vitaminei B_6. Această metodă se bazează pe formarea unui colorant albastru, la tratarea vitaminei B_6 cu 2,6-diclorchinonclorimidă. Metoda a suferit mai multe modificări pînă ce M. Hochberg, D. Melnick şi B. L. Oser [5] au stabilit definitiv condiţiile de lucru, mărindu-i specificitatea şi simplificînd tehnica de lucru.

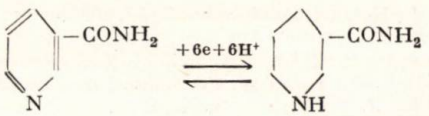
Reacţia care are loc la tratarea vitaminei B_6 cu 2,6-diclorchinonclorimidă, este următoarea:



Alte vitamine şi substanţe străine, în amestec, care eventual ar reacţiona cu 2,6-diclorchinonclorimida, după aceeaşi schemă, nu împiedecă dozarea, deoarece vitamina B_6, spre deosebire de primele, nu mai reacţionează cu reactivul, după trecere sub formă de borat. În modul acesta, prin diferenţă, putem afla cantitatea de vitamină B_6 din proba analizată.

Vitamina PP (nicotinamida) s-a dozat polarografic [6] în soluţie 0,1 molară de carbonat de sodiu.

În prealabil s-a verificat şi în cazul acesta, dacă celelalte vitamine şi substanţe prezente nu împiedică folosirea acestei metode. În schimb, nu s-a verificat posibilitatea aplicării unei metode fotometrice, deoarece metoda polarografică este mai precisă şi tot atît de rapidă. Schema electroreducerii nicotinamidei pe electrodul picător de mercur este următoarea.



Potenţialul jumătăţii de treaptă, faţă de electrodul normal de calomel, este — 1,61 V.

B. PARTEA EXPERIMENTALĂ

I. Dozarea fluorometrică a vitaminei B_1 (Thiaminum hydrochloricum)

1. Reactivi necesari

a) *soluţie etalon de vitamină B_1*

20 mg vitamină B_1 se dizolvă în 100 ml acid clorhidric 0,01*n* în balon cotat.

b) *soluţie diluată de vitamina B_1.*

Într-un balon cotat de 100 cm³ se amestecă 20 ml soluţie etalon (a) cu 8 ml acid clorhidric 0,1 *n*. Balonul se completează pînă la semn cu apă.

c) *alcool izobutilic pur, lipsit de fluorescenţă;*

d) *soluţie apoasă de fericianură de potasiu 1%;*

e) *soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 1%;*

f) *alcool metilic pur, lipsit de fluorescenţă;*

2. Tehnica de lucru

Într-un balon cotat de 500 cm³ se pipetează 0,4 ml soluţie injectabilă din fiolă. Balonul se aduce la semn cu acid clorhidric 0,01 *n*.

Se pregătesc trei pîlnii de separare de 100 cm³, numerotate I, II şi III. În pîlnia I se pipetează 1 ml din soluţia diluată de vitamină B_1, iar în pîlniile II şi III cîte 1 ml din soluţia diluată de Complex B.

Se adaugă în fiecare pîlnie cîte 2 ml alcool metilic şi numai în pîlniile I şi II cîte 0,2 ml soluţie de fericianură de potasiu. Se agită şi se adaugă în fiecare pîlnie cîte 1 ml soluţie de hidroxid de sodiu. Se agită din nou timp de 1 minut.

Se adaugă în fiecare pîlnie cîte 10 ml alcool izobutilic şi se agită puternic fiecare pîlnie timp de un minut. Se lasă pîlniile în repaos pînă la separarea celor două straturi. Se scurge alcoolul izobutilic în trei eprubete egale, gradate, de 20 ml, din sticlă incoloră, numerotate I, II şi III.

Se completează volumele la 15 ml cu alcool izobutilic.

Cele trei eprubete se aşează înclinate la 60° pe un fond negru, sub o lampă de raze ultraviolete filtrante.

Cu ajutorul unei micropipete se adaugă soluţia de tiocrom în alcool izobutilic din eprubeta I în eprubeta III, pînă ce soluţia din această eprubetă prezintă aceeaşi fluorescenţă cu soluţia din eprubeta II.

Calculul cantităţii de vitamină B_1, exprimată în miligrame pentru o fiolă de Complex B, se poate face după formula :

$X = 0{,}002667 \times a \times 2\,500$

în care :

a este volumul exprimat în mililitri, de soluţie etalon de tiocrom adăugat din eprubeta I în eprubeta III.

Metoda dă erori cuprinse între ± 5 % (tabela 1).

Tabela 1

Nr.	Vitamina B_1		Eroare %
	Cantitatea cîntărită g	Cantitatea găsită g	
1	0,0100	0,0102	+ 1,96
2	0,0105	0,0102	— 2,85
3	0,0095	0,0098	+ 3,06
4	0,0097	0,0100	+ 3
5	0,0102	0,0100	— 1,96

II. Dozarea polarografică a vitaminei B_2 (Riboflavinum; Lactoflavinum)

1. Reactivi necesari :

a) *salicilat de sodiu p. a.* ;

b) *soluţie etalon de vitamină B_2.*

20 mg vitamină B_2 se dizolvă în 100 ml soluţie apoasă de salicilat de sodiu 5 %, la balon cotat.

2. Tehnica de lucru :

Într-un balon cotat de 50 cm^3 se cîntăresc 2,5 g salicilat de sodiu şi se pipetează 10 ml soluţie injectabilă din fiole. Balonul se aduce la semn cu apă.

Într-un vas de polarografie se toarnă mercur şi se pipetează 5 ml din soluţia preparată mai sus. Se barbotează azot sau hidrogen timp de cinci minute şi se înregistrează catodic, de la 0 V, cu sensibilitatea 1/20, acumulator 4 V.*)

Tabela 2

Nr.	Vitamina B_2		Eroare %
	Cantitatea cîntărită mg	Cantitatea găsită mg	
1	1	2,034	+ 1,67
2	2	2,030	+ 1,47
3	2	1,96	— 2
4	2	1,98	— 1
5	2	2,04	+ 1,96

Înălţimea treptei obţinute se compară cu aceea a treptei soluţiei etalon, obţinută în aceleeaşi condiţii.

Prezentăm în fig. 1 treptele obţinute.

Conţinutul în vitamină B_2 (X) exprimat în miligrame pentru o fiolă, se calculează după formula :

$$X = \frac{\text{înălţimea treptei soluţiei de dozat}}{\text{înălţimea treptei soluţiei etalon}} \cdot 2 = \frac{58}{57} \cdot 2 = 2{,}034 \text{ mg}$$

Metoda dă erori cuprinse între ± 2 % (tabela 2).

* Dozările polarografice s-au executat cu un micropolarograf „Heyrovsky" model M. 102 b.

III. Dozare a fotometrică a vitaminei B_6

1. Reactivi necesari :

a) *soluţie de 2,6-diclorchinonclorimidă*

Purificarea reactivului :

0,5 g 2,6-diclorchinonclorimidă se dizolvă în 25 ml acetonă. Se adaugă apă pînă la apariţia unei tulbureli. Se lasă 24 ore

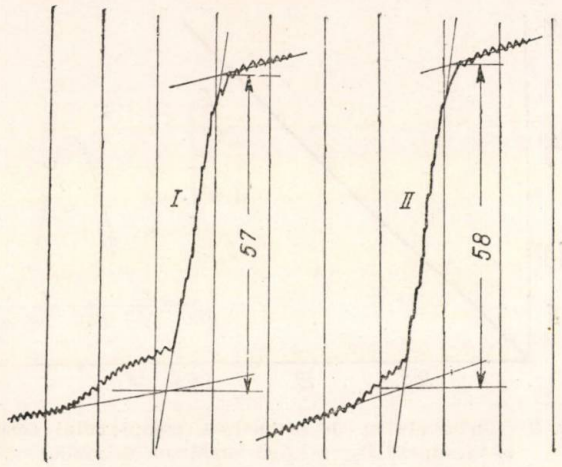


Fig. 1. *I* — Vitamina B_2 etalon ; *II* — Vitamina B_2 din Complex B ; acumulator 4 V ; sensibilitate 1/20 ; temperatura 19°C ; h = 40 cm ; t = 2,3 s

la adăpost de praf. Se aduc cristalele separate pe un filtru „Büchner", se spală cu puţină apă şi se usucă la aer.

Prepararea soluţiei :

0,04 g 2,6-diclorchinonclorimidă purificată ca mai sus, se dizolvă în 100 ml alcool izopropilic.

Soluţia poate fi folosită 30 de zile, dacă este păstrată la rece şi la întuneric.

b) *alcool izopropilic puriss.*,

c) *soluţie apoasă de acid boric* 5 %,

d) *clorură de amoniu p. a.*,

e) *soluţie de amoniac 27 %*,

f) *soluţie amoniacală de clorură de amoniu.*

16 g clorură de amoniu se dizolvă într-un balon cotat de 100 cm^3 în 70 ml apă. Se adaugă 16 ml soluţie de amoniac 27 % şi se completează cu apă pînă la semn.

g) *soluţia standard de vitamină B_6 (Piridoxinum hydrochloricum).*

100 mg vitamină B_6 se dizolvă în 100 ml apă, în balon cotat. Un mililitru din această soluţie conţine 1 000 γ vitamină B_6.

2. Stabilirea curbei etalon de extincţie

În trei baloane cotate de 100 cm^3, numerotate 1, 2 şi 3 se pipetează 1 ml, respectiv 2 ml şi 3 ml din soluţia standard de vitamină B_6. Baloanele se completează la semn cu apă.

În două eprubete se pipetează cîte 1 ml soluţie standard din balonul cotat nr 1. Se adaugă în fiecare eprubetă cîte 5 ml alcool izopropilic şi 2 ml soluţie amoniacală de clorură de amoniu. Într-una din cele două eprubete se pipetează 1 ml soluţie de acid boric, iar în cealaltă 1 ml apă. Se agită.

Extincţia soluţiei din eprubeta în care s-a adăugat apă, se citeşte la fotometru, pe filtrul spectral nr. 3 (610 mμ), în cuva de 1 cm, după două minute, faţă de soluţia la care s-a adăugat acid boric, ca martor.

În alte două eprubete se pipetează cîte 1 ml soluţie standard din balonul cotat nr. 2 şi se procedează mai departe aşa cum s-a procedat cu primele două eprubete.

În sfîrşit, în alte două eprubete se pipetează cîte 1 ml soluţie standard din balonul cotat nr. 3 şi se procedează mai departe aşa cum s-a procedat cu primele două eprubete.

Cu extincţiile obţinute s-a construit curba etalon de extincţie.

În graficul din figura 2, se poate vedea curba etalon de extincţie şi curba tipică de absorbţie cu un maximum caracteristic la 610 mμ.*)

*) Pentru dozările fotometrice s-a folosit un fotometru tip Pulfrich fabricat în U.R.S.S.

3. Dozarea fotometrică a vitaminei B_6 din Complex B fiole.

Într-un balon cotat de 250 cm³ se pipetează 1 ml soluție injectabilă din fiolă.

În două eprubete se pipetează cîte 1 ml din soluția de mai sus. Se adaugă în fiecare eprubetă cîte 5 ml alcool izopropilic și 2 ml soluție amoniacală de clorură de amoniu. Se procedează mai departe așa cum s-a arătat la stabilirea curbei etalon. Extincțiile citite se raportează la curba etalon.

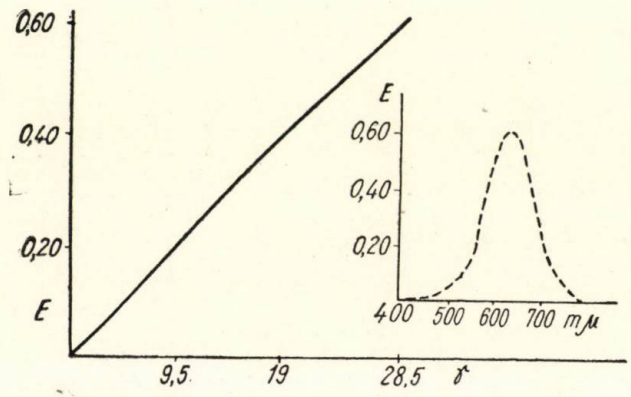


Fig. 2. Curba etalon de extincție a complexului colorat al vitaminei B_6 cu 2,6-diclorchinonclorimidă.

Conținutul în vitamină B_6, (X) exprimat în mg pentru 1 fiolă se calculează după formula :

$$X = E \times 23{,}75$$

în care :

E este extincția probei de dozat

Observație

Condițiile de lucru trebuie respectate cu strictețe pentru a garanta reproductibilitatea rezultatelor.

În cazul în care nu avem această certitudine, este mai recomandabil să se prepare de fiecare dată o soluție etalon de vitamină B_6, în cazul acesta ne mai fiind necesar, bineînțeles, să se construiească o curbă etalon de extincție.

Cantitatea de vitamină B_6 (X), exprimată în miligrame, pentru 1 fiolă, se calculează după formula :

$$\frac{E}{E_1} = \frac{10}{X}$$

în care :

E este extincția soluției etalon

E_1 — extincția probei de dozat.

Tabela 3

Nr.	Vitamina B_6		Eroare %
	Cantitatea cîntărită g	Cantitatea găsită g	
1	0,01	0,0104	+ 3,84
2	0,01	0,0103	+ 2,91
3	0,01	0,0097	— 3
4	0,01	0,0096	— 4
5	0,01	0,0098	— 22

Metoda dă erori cuprinse între ± 5% (tabela 3).

IV. **Dozarea polarografică a vitaminei PP (Nicotinamidum)**

1. Reactivi necesari;

a) *carbonat de sodiu anhidru* ;

b) *soluție apoasă de clorură de potasiu*, 0,1 *n*;

c) *soluție etalon de nicotinamidă*.

Se dizolvă 40 mg nicotinamidă în 100 ml soluție de clorură de potasiu 0,1 *n*, în balon cotat.

2. Tehnica de lucru

Într-un balon cotat de 50 cm³ se pipetează 2 ml din soluția diluată de Complex B fiole, preparată la dozarea polarografică a vitaminei B_2. Balonul se aduce la semn cu soluție de clorură de potasiu 0,1 *n*.

Într-un vas de polarografie se toarnă mercur și se pipetează 10 ml din soluția de mai sus. Se adaugă 0,10 g carbonat de sodiu și se barbotează azot sau hidrogen timp de 5 minute. Se înregistrează catodic, de la —1,2 V, cu sensibilitate 1/150, acumulator 4 V.

Înălțimea treptei obținute se compară cu aceea a treptei soluției etalon, obținută în aceleași condiții.

Prezentăm în fig. 3 treptele obținute cu soluție etalon de nicotinamidă, iar în fig. 4 treapta obținută cu nicotinamida din fiole.

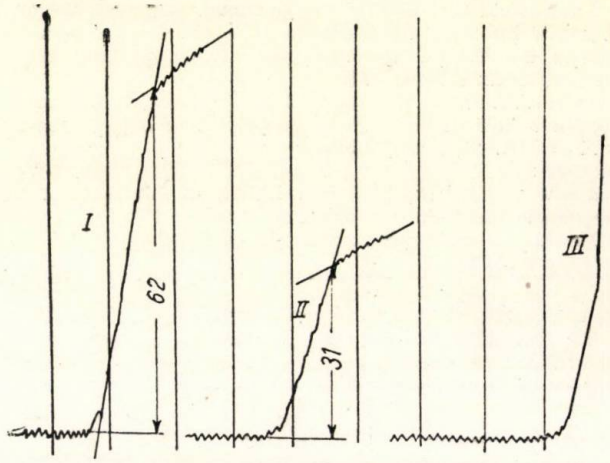


Fig. 3. *I* — 4.10^{-1} g nicotinamidă etalon la 100 ml soluție de bază ; *II* — 2.10^{-1} g nicotinamidă etalon la 100 ml soluție de bază ; *III* — soluție de bază ; acumulator 4 V ; sensibilitate 1/150 ; T = 19°C ; h = 40 cm ; t = 2,3 s.

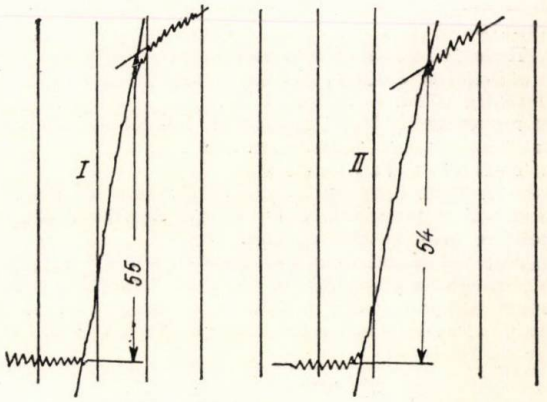


Fig. 4. *I*—Etalon nicotinamidă ; *II*—Proba nicotinamidă din complex B ; acumulator 4 V ; sensibilitate 1/150 ; T = 19°C ; h = 40 cm ; t = 2,3 s.

Cantitatea de vitamină PP (X), exprimată în miligrame, pentru o fiolă, se calculează după formula :

$$X = \frac{\text{înălțimea treptei soluției de dozat}}{\text{înălțimea treptei soluției etalon}} = 100 \cdot \frac{54}{55} = 98 \text{ mg}$$

Tabela 4

Nr.	Vitamina PP		Eroare %
	Cantitatea cîntărită g	Cantitatea găsită g	
1	0,10	0,102	+ 1,97
2	0,10	0,101	+ 0,99
3	0,10	0,098	— 2
4	0,10	0,099	— 1
5	0,10	0,099	— 1

Metoda dă erori cuprinse între ± 2% (tadela 4).

Concluzii

1. S-a stabilit că metoda polarografică şi metoda fluorometrică, utilizate anterior pentru dozarea vitaminelor B_1 şi B_2 cînd se găsesc împreună într-un amestec, se pot aplica pentru dozarea acestora şi atunci cînd se găsesc în prezenţa vitaminelor B_6, PP, cît şi în prezenţa antipirinei şi uretanului.

2. S-a stabilit un procedeu convenabil pentru dozarea vitaminelor B_6 şi PP, cînd se găsesc în prezenţa vitaminelor B_1 şi B_2, a antipirinei şi uretanului, ca în cazul conţinutului din fiolele de „Complex B".

Pentru dozarea vitaminei B_6 s-a utilizat o metodă fotometrică, iar pentru dozarea vitaminei PP s-a utilizat o metodă polarografică.

Bibliografie

[1] *Sterescu M., Negriţescu S.* şi *Dobrovici M.* : Revista de Chimie, nr. 7, 1955, pag. 356.

[2] *Sterescu M.* şi *Negriţescu S.* : Revista de Chimie, nr. 3, 1956, pag. 159.

[3] *Kuhn R.* şi *Löw J.* : Ber. d. Chem. Ges. 1939, 72, 1453.

[4] *Scudi J.* : J. biol. Chem., 1941, 139, 707.

[5] *Hochberg M., Melnick D.* şi *Oser B. L.* : : J. biol. Chem., 1944, 155, 109, 119.

[6] *Wenig K.* şi *Kopecky M.* : Cas. ces lekar, 1943, 56, 49

PREPARAREA *N*-ACETIL-*DL*-METIONINEI

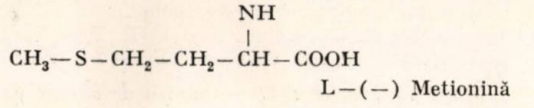
Dr. I. POLOVRĂGEANU şi *chim. C. CRISTESCU*

Institutul de Cercetări Chimico-farmaceutice

METIONINA a fost descoperită în anul 1922, iar în 1928 a fost elucidată constituţia sa, decelîndu-se prezenţa unui grup tiometil terminal în molecula acestui amino-acid.

La început metionina a fost izolată din hidrolizatele de cazeină sau din albumina oului, iar pe scară mare din gelatină. Ulterior a fost preparată pe cale sintetică.

Din punct de vedere chimic metionina naturală este forma levogiră a acidului α - amino - γ - metil - tio-butiric.



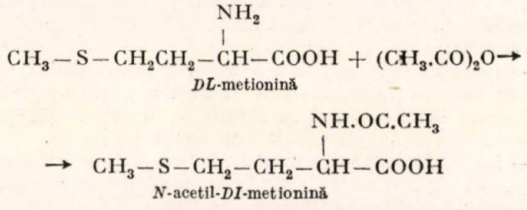
L—(—) Metionină

Metionina de sinteză este forma racemică, avînd aceleaşi proprietăţi biologice ca şi metionina naturală.

Un număr considerabil de cercetări experimentale după ce au relevat mai întîi caracterul său de indispensabilitate în alimentaţie pentru creşterea şi dezvoltarea ţesuturilor şi însăşi viaţa animalului, au precizat capacitatea metioninei de a interveni în relaţiile biochimice primordiale cum sînt transmetilarea şi transulfurarea.

Din cauza solubilităţii mici în apă a metioninei (soluţie apoasă de 3%) s-a introdus în terapeutică *N*-acetil-*DL*-metionina, care prezintă aceleaşi proprietăţi biologice ca şi metionina, singura deosebire fiind solubilitatea ei mare în apă. Solubilitatea mare în apă a *N*-acetil-*DL*-metioninei (15% la 16°C) şi mai ales a sării de sodiu care poate ajunge pînă la peste 50% cu un *p*H apropiat de cel al sîngelui a făcut ca acest medicament să fie foarte mult întrebuinţat cînd se urmăreşte administrarea metioninei în soluţii concentrate, precum şi în majoritatea reţetelor unde este nevoie de metionină solubilă.

Acetilarea metioninei se face cu anhidridă acetică în mediu anhidru de acid acetic glacial. Produsul se recristalizează din acetat de etil cînd se obţine o substanţă albă cristalină cu gust uşor amar şi aliliaceu şi cu un punct de topire 110... 113°C. Este foarte solubilă în acetonă, acetat de etil şi eter. Soluţiile apoase au o reacţie net acidă.

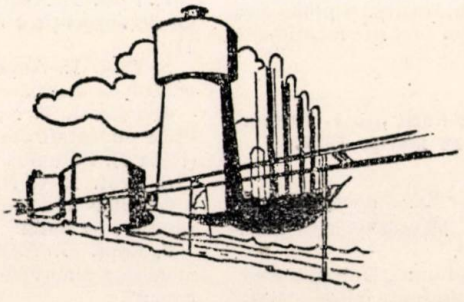


DL-metionină

N-acetil-*DI*-metionină

Partea experimentală

Într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu agitare, termometru şi pîlnie de picurare se introduc 0,3 moli metionină şi circa 2 moli acid acetic glacial. Se agită pînă ce metionina formează o suspensie omogenă. Se încălzeşte balonul pe baie de apă sub agitare şi se adaugă 0,3 moli anhidridă acetică. Se continuă agitarea pînă ce metionina a trecut în soluţie. Se distilă acidul acetic sub presiune redusă şi reziduul se recristalizează din acetat de etil. Se obţine *N*-acetil-*DL*-metionină cu p. t. 110...113°C şi cu un randament de 85%.



CRONICĂ

La 25 martie a. c., la Casa Oamenilor de Ştiinţă din Moscova, s-a deschis prima conferinţă unională de radiochimie, convocată de secţia de ştiinţe chimice a Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. şi de Ministerul Industriei Chimice. La lucrările conferinţei iau parte peste 500 oameni de ştiinţă sovietici, precum şi oaspeţi din R. P. Chineză, Polonia, Cehoslovacia, Bulgaria şi Jugoslavia. Republica Populară Romînă este reprezentată de G. Marcu, cercetător ştiinţific la Institutul de chimie din Cluj.

*

— Între 14 şi 17 martie a avut loc la Freiburg adunarea generală a societăţii germane de farmacie.

— În zilele de 7—12 aprilie a avut loc la Miami-Florida, al 131-lea Congres al Societăţii de chimie americane.

— Uniunea Internaţională de Chimie pură şi aplicată a ţinut al 2-lea congres internaţional privind agenţii activi de suprafaţă, la Londra între 8 şi 12 Aprilie 1957.

— Societatea de chimie Faraday în colaborare cu societatea de chimie olandeză a organizat la Amsterdam între 15 şi 17 aprilie un simposion în legătură cu mecanismul de reacţie în procesele în fază solidă.

— La Bad-Lippspringe Westfalia a avut loc în zilele de 16 şi 17 aprilie al III-lea Congres privind aerosolii. Acest congres a fost axat pe tema : noi rezultate în cercetări asupra aerosolilor.

— Intre 24 şi 26 aprilie a avut loc la Amsterdam, sub auspiciile Uniunii Internaţionale de Chimie pură şi aplicată un simposion internaţional cu privire la determinarea purităţii substanţelor organice cu ajutorul analizei termice.

— La Baden-Baden a avut loc între 2 şi 4 mai un simposion organizat de Asociaţia Chimiştilor textilişti şi a coloriştilor cu tema : Innobilarea fibrelor sintetice.

La Amsterdam a avut loc între 8 şi 9 mai primul simposion european cu tema : Tehnica reacţiilor chimice.

— În zile de 14 şi 15 mai are loc la Essen o consfătuire cu privire la coroziune cu tema : Pasivarea şi formarea stratului de acoperire pe metale în atmosferă şi în apă.

— Între 21 şi 23 mai are loc la Frankfurt pe Main o consfătuire cu problemele de tehnologia sticlei.

— La München, Institutul Tehnologic Alimentar organizează între 23 şi 24 mai sesiunea de comunicări ştiinţifice.

— La Kiel va avea loc între 30 mai şi 20 iunie o consfătuire cu tema : Teorii şi experienţe în problema legăturilor chimice.

— La Trier va avea loc în zilele de 31 mai şi 1 iunie o consfăturire a societăţii de tehnică şi chimia tăbăcirii.

— Între 16 şi 25 iulie, sub auspiciile Societăţii Internaţionale de chimie pură şi aplicată are loc a XIX-a reuniune a Comitetului de termodinamică şi cinetică electrochimică la Paris. Cu acelaşi prilej în zilele de 23 şi 24 iunie are loc un simposion privind metodele electrochimice moderne de analiză.

— Centrul belgian de studii şi documentare al apelor, organizează la Liège, între 9 şi 11 mai o consfătuire pe tema : ape pentru cazane şi ape reziduale sezoniere, tratînd şi problemele legate de coroziunea provocată de ape în cazurile menţionate.

*

Sesiunea a V-a ştiinţifică a Universităţii „C. I. Parhon" ţinută la Bucureşti, de la 17—23 martie 1957.

Secţia chimie

Luni 18 martie 1957 — Catedra de chimie anorganică

1. Prof. P. Spacu, conf. T. Pirtea : „Metodă pentru determinarea potenţiometrică a argintului".
2. Prof. P. Spacu, lector C. Gheorghiu : „Determinarea microgravimetrică a molibdenului în prezenţa altor metale"
3. Prof. P. Spacu, asistent E. Rădulescu, preparator C. Iancu : „Studiu asupra dozării unor alcaloizi".
4. Prof. P. Spacu, asistent C. Vasilescu : „Metodă pentru dozarea ionului pirofosfat".
5. Prof. P. Spacu, asistent E. Antonescu : „Studiu asupra existenţei şi stabilităţii hexanitrobismutaţilor".
6. Prof. P. Spacu, asistent G. Mihail : „Tiosulfatosăruri complexe ale bismutului".
7. Prof. P. Spacu, asistent I. Schertzer : Contribuţii la studiul combinaţiilor complexe ale cromului cu aminoacizii"
8. Prof. P. Spacu, aspirant S. Popescu : „Studiu asupra metalopirocatechinaţilor complecşi".
9. Prof. P. Spacu, aspirant N. Kaim : „O nouă metodă gravimetrică pentru dozarea stibiului în prezenţa arsenului".
10. Prof. P. Spacu, preparator M. Gafiţeanu : „Metodă pentru determinarea acidului picric".
11. Prof. P. Spacu, preparator S. Călugăreanu : „Metodă pentru determinarea gravimetrică a taliului.

Marţi 19 Martie 1957.

1. Conf. T. Pîrtea, asistent G. Mihail : „Metodă microgravimetrică pentru dozarea aluminiului".
2. Conf. T. Pirtea. asistent G. Mihail : Metodă microgravimetrică pentru dozarea beriliului".
3. Prof. P. Spacu, lector M. Brezeanu : „Studiu asupra tiosulfaţilor complecşi ai plumbului".
4. Lector C. Gheorghiu, asistent E. Rădulescu : „Metodă gravimetrică pentru dozarea cantităţilor mici de fosfor"

Marţi 19 Martie 1957 — Catedra de chimie fizică

1. Acad. prof. I. G. Murgulescu, conf. Fl. Bărbulescu : „Studiul cinetic al reacţiilor dintre derivaţi halogenaţi şi alcoolaţi de sodiu".
2. Acad. prof. I. G. Murgulescu, lector V. Sahini : „Contribuţii la studiul refractometric al combinaţiunilor complexe".
3. Lector V. Sahini : „Asupra relaţiilor dintre electronegavitate, refracţia atomică şi susceptibilitatea diamagnetică".
4. Acad. prof. I. G. Murgulescu, lector T. Oncescu : „Reacţia de descompunere la întuneric a difenildiazometanului".
5. Acad. prof. I. G. Murgulescu, asistent E. Constantinescu : „Determinarea potenţialelor normale de electrod la pile de amalgam".
6. Acad. prof. I. G. Murgulescu, preparator E. Segall : „Reacţii în medii solide — Cinetica şi mecanismul deshidratării unor cristalohidraţi".
7. Conf. E. Lucatu, preparator L. Mireţ : „Cercetări asupra fenomenelor coloidale ce apar la prepararea fosfatului de calciu bibazic"

Miercuri 20 martie 1957 — Catedra de chimie organică.

1. Prof. E. Angelescu, asistent A. Strătulă : „Cercetări asupra sistemului : fenol-trifenol-apă"
2. Prof. E. Angelescu, asistent C. Albu : „Studiul spectrelor de absorbţie a unor coloranţi de tip triarilmetanic" (nota II).
3. Prof. E. Angelescu, asistent E. Turcu : „Relaţii între gradul de acetilare şi activitatea optică a acetilcelulozelor".
4. Prof. I. V. Nicolescu, asistent M. Iovu : „Reacţii catalitice cu catalizatori de tip halogenuri-alchil (aril)-metalice. (Nota I). Polimerizarea unor cicloolefine".
5. Prof. I. V. Nicolescu, asist. O. Ionescu : „Asupra proprietăţilor tensio-active ale detergentului izooctilbenzensulfanat de sodiu" (Nota II).
6. Conf. G. Vasiliu, asistent N. Bărbulescu : „Condensarea monoclor-dimetileterului cu esterul malonic şi cianura de benzil"
7. Conf. G. Vasiliu, asistent L. Gertler : „Sinteze în clasa amidelor glicidice"

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerile indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

CONSUMUL DE ENERGIE NECESAR PENTRU LICHEFIEREA CLORULUI

S-a cercetat consumul de energie la lichefierea Cl_2 la 1,5 ; 3 și 7,0 at. S-a stabilit că cel mai mic consum de energie este la comprimarea la 3,5 at, dar diferența de consum între comprimarea la 3,5 și 7 at, este însemnată.

Temperatura optimă în răcitorul final în cazul compresiuni la 3,5 at este de —34,7°, iar în cazul compresiuni, la 7,0 at, de —8°.

Se recomandă utilizarea uni instalatii de comprimare pînă la 7,0 at în trei stadii.

05—1—043

INFLUENȚA ADAOSURILOR ASUPRA CRISTALIZĂRII CARBUREI DE SILICIU

S-a cercetat influența adaosurilor de Fe_2O_3 și la CaO asupra cristalizării CSi.

Drept materie primă inițială s-a utilizat nisip de cuarț și cocs de petrol. Tratarea termică s-a efectuat la 1650 ... 2200°C timp de 5 — 6 ore.

Probele obținute se supuneau analizei microscopice și chimice. S-a stabilit :

1) Adaosurile de șarjă exercită o influență pozitivă sau negativă în special la temperaturi nu prea înalte (< 2000°C) la sfîrșitul procesului de formare a carborundului, iar la temperatură de < 1800°C la începutul procesului.

2) Adaosurile care nu formează compuși cu siliciu (de exemplu Fe), nu sînt dăunătoare și pot servi drept catalizatori ai procesului.

3) Adaosurile, care reacționează cu SiO_2 în procesul de obținere a SiC (CaO), influențează negativ asupra formării SiC. Cele mai dăunătoare adaosuri sînt Al_2O_3 și CaO. În cazul prezenței lor simultane cu SiO_2 se formează un eutectic cu punct de topire de 1170°C.

4) Al_2O_3 în cantitat de < 3% împiedică formarea carborundului. Se formează un eutectic cu temperatură de topire de 1595°C. La temperatură de > 1750°C se formează Al C_3 și SiC modificația 3-a (mai prețios pentru scopuri electrotehnice decît pentru scopuri abrazive).

5) Prezența CaO liber în șarjă duce la micșorarea randamentului de SiC (la 1,5% CaO în șarjă ; conținutul de SiC scade cu 17 %, la 3 % CaO — cu 45 %).

05—1—044

ÎN LEGĂTURĂ CU PROCESUL DE ARDERE A DOLOMITEI

Arderea unei dolomite sovietice (ca atare și cu adaos de 1 % NaCl) s a efectuat la 500... ...800°C în aer și în mediu de CO_2. În aer și în prezența NaCl disocierea termică a dolomitei începe la 500 ... 550°C și se termină la 650°C (pînă la MgO + $CaCO_3$), la 700 ... 800°C are loc, de asemenea, disocierea $CaCO_3$.

La arderea dolomitei cu adaos de 1 % NaCl în mediu de CO_2 la 800°C, MgO trece într-o formă pasivă cu lipsa completă a CaO în produs.

Se recomandă de a utiliza această proprietate la obținerea dolonmitei metalurgice. Pentru acest scop se va putea arde dolomită la 750 ... 800°C în loc de 1100 ... 1200°C.

Fără adaos de NaCl, rezultate favorabile se pot obține la arderea dolomitei în atmosferă de aer la 650 ... 700°C, iar în mediu de CO_2 — la 700 ... 800° (în lipsa de CaO în produsul semiars). 05—1—045

INFLUENȚA CARBONATULUI DE MAGNEZIU DIN CALCAR ASUPRA DESCOMPUNERII NITRATULUI DE AMONIU DIN NITROCALCAR

S-a studiat cinetica disocierii termice a $MgCO_3$ în domeniul de temperaturi 145 ... 420°C și s-a cercetat disocierea termică a diferitelor calcare și dolomite. S-a stabilit că prezența $MgCO_3$ liber în calcar accelerează disocierea termică a $CaCO_3$, ceea ce, la rîndul ei, provoacă descompunerea NH_4NO_3 din nitrocalcar.

Mg din dolomită, sub formă de Mg CO_3. nu exercită vreo influență asupra descompunerii NH_4NO_3.

Viteza disocierii termice a $MgCO_3$ a fost studiată prin metoda gravimetrică. Pentru observarea continuă a dinamicei acestui proces, s-a utilizat balanța electromagnetică.

05—1—046

VITEZA REACȚIEI DE SINTEZĂ A AMONIACULUI PE CATALIZATORUL UHDE

S-au determinat vitezele reacției de sinteză a NH_3 la 300 ... ... 550°C și la diferite viteze volumetrice pentru două probe de catalizator Uhde, preparate din 1 $K_4Fe(CN)_6$ 0,8 $AlCl_3$ cu adaosuri de 0,2 moli $FeCl_3$ (sau fără acest adaos) I) și pentru două probe de catalizator Uhde topit conținînd (în %) : Fe_3O_4 94, Al_2O_3 3 — 4, CaO 1 și K_2O 1 — 2 (II).

Ecuația vitezei reacției pentru catalizatorul (I) este aceeași ca și pentru catalizatorul (II), dar viteza sintezei NH_3 pentru catalizatorul (I) este mai redusă decît pentru catalizatorul (II).

Energia de activare este (exprimată în kcal/mol) : pentru catalizatorul (I) 20,84 — 25,21, iar pentru catalizatorul (II) 16,98 — 19,61.

05—1—047

ÎN LEGĂTURĂ CU VITEZA REACȚIEI DE OXIDARE A AMONIACULUI

Calculele au arătat că la oxidarea NH_3 (10 % în amestecul de gaze), la presiunea de 8 ata și 900°C, într-un reactor de contact industrial pe sită de Pt — Rh (cu o suprafață de 1 m^2 din sîrmă de diametrul 0,09 mm cu 1024 orificii/m^2), la un debit de 330 kg/h NH_3 și un randament de 95 %, grosimea necesară a sitei este de 3,5 ori mai mică decît cea calculată. Totodată cantatea de NH_3 reacționat este mult mai mare decît cantitatea de NH_3 care poate difuza la suprafața catalizatorului.

Se examinează cauzele neconcordanței dintre datele de calcul și cele experimentale, cum și relația dintre viteza procesului și influența diferitor factori : mărirea suprafeței catalizatorului în procesul de activare, neomogenitatea suprafeței catalizatorului, apariția unor noi centre active, care accelerează reacția de formare a NO. Se poate admite că reacția de oxidare a NH_3 decurge în volumul de difuziune pe suprafața catalizatorului. Este mai puțin probabil că procesul începe pe suprafața catalizatorului și decurge apoi sub formă de reacții în lanț în faza gazoasă.

05-1-048

CATALIZATORI PENTRU SINTEZA AMONIACULUI

I. Fierul se topește într-un curent de O_2, se adaogă Al_2O_3 și K_2O și apoi se măcină pînă la dimensiunea de 1,4 — 1,6 mm. Catalizatorul obținut era redus cu amestecul de 3H+ N_2 la 400 ... 450°C la viteze variabile a curentului de gaze. Reducerea se controla prin măsurarea cantității de apă în gazele evacuate. Reducerea se accelera prin mărirea vitezei

fluxului de gaze şi a temperaturii. Totuşi, activitatea catalizatorului redus rapid este mai mică decît a catalizatorului redus lent.

II. Activitatea aceluiaşi catalizator se compară cu activitatea unor probe încălzite la 700°C. timp de 3 — 15 ore Activitatea cîtorva catalizatori scade după încălzire, ceea ce se explică prin prezenţa unor elemente străine, de exemplu: S, P, As, şi altele. De aceea rezistenţa termică a unui catalizator, preparat din Fe deşeu, este mult mai redusă decît a unui catalizator preparat din Fe pur.

05-1-049

EXPERIENŢE ASUPRA POSIBILITĂŢII DE MĂRIRE A REZISTENŢEI CATALIZATORULUI DE VANADIU INDUSTRIAL LA SUPRAÎNCĂLZIRE S-a cercetat reacţia oxidării catalitice a SO_2 în SO_3 în următoarele condiţii: conţinutul de SO_2 în amestecul de gaze este de 7%. viteza volumetrică este de 5200 l/h, mărimea granulelor catalizatorului este de 1 — 2 mm, înălţimea stratului este de 10 cm.

Activitatea catalizatorului scade simţitor după încălzirea lui la 700°C timp de 5 ore.De exemplu, gradul de transformare a SO_2 în SO_3 pentru catalizatorul iniţial la 450°C este din 82,9% şi la 500°C de 92,1%, iar pentru un catalizator supraîncălzit, respectiv de 51,9% şi 77,5%. S a stabilit că activitatea catalizatorului după încălzire la 700°C, rămîne aproape neschimbată la un adaos de 5% gel de alumină, obţinut din $Al_2(SO_4)_3$ prin precipitare cu soluţie de $NaHCO_3$ de 1 *n* sau cu o solutie de amestec de $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ de 1 *n*.

05-1-050

PURIFICAREA ACIDULUI SULFURIC Se brevetează un procedeu de purificare a acidului sulfuric rezidual rezultat la fabricarea DDT-ului.

Acidul este diluat cu 40 — 80%, în special 50 — 60% apă. La H_2SO_4 diluat se adaugă H_2SO_4 concentrat pînă se atinge o temperatură de 75 ... 80°. Apoi se răceşte la 42 ... 20°C, în care timp precipită impurităţile.

05-1-051

REGENERAREA ACIDULUI SULFURIC UZAT, REZULTAT DE LA ALCHILĂRI Pentru regenerarea acidului sulfuric negru, uzat, s-au utilizat următoarele procedee: purificarea prin barbotare cu vapori cu apă, cu Cl_2, cu aer cald, cu ozon şi prin fierbere cu cărbune activ.

Cele mai bune rezultate s-au obţinut prin purificarea cu cărbune activ, obţinîndu-se un acid perfect liber de substanţe organice.

Lucrînd după această metodă s-au încălzit pînă la carbonizare 367,28 g (251.6 g monohidrat) H_2SO_4 negru. S-au obţinut 70 g masă carbonizată (19,06%) şi 2300 g soluţie de acid împreună cu apele de spălare. Această soluţie se fierbe timp de 2 ore cu 170 g cărbune activ. După separarea cărbunelui s-au obţinut 717 g soluţie de acid conţinînd 191,1 g monohidrat, ceea ce corespunde unui randament de 75,93%. Acidul obţinut este aproape incolor. După o spălare atentă a cărbunelui activ, se mai obţin încă 4,21 g monohidrat.

Cărbunele utilizat este calcinat şi utilizat din nou pentru purificare.

Substanţele organice sînt transformate într-o masă carbonizată drept combustibil şi care eftineşte procesul de purificare.

05-1-052

OBŢINEREA CLORURII DE VAR ŞI A HIPOCLORITULUI DE CALCIU La clorurarea laptelui de var se separă mai întîi cristalele hexagonale de $Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2 \cdot x\,H_2O$ (I). Solutia devine vîscoasă, apoi viscozitatea scade, cristalele se desfac si se formează cristale aciforme de $Ca(OCl)_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot x\,H_2O$ (II), care se desfac de asemenea, transformîndu-se într-un sediment microgranular. În soluţie se menţine un exces de var în vederea evitării clorurării excesive.

În afară de (I) şi (II), se formează $Ca(OCl)_2 \cdot 3\,H_2O$, [$Ca(OCl)_2 \cdot x\,Ca(OH)_2$] [$x\,Ca(OCl)_2 \cdot Ca(OCl)_2 \cdot 1/2\,H_2O$.

Sînt prezentate o serie de procedee de fabricaţie:

1. Clorurarea unei suspensii slabe de lapte de var cu îndepărtarea părţii insolubile; soluţia este apoi evaporată; se obţin cristale de hipoclorit de Ca (II); soluţia mumă este îndepărtată şi produsul este uscat.

2. Clorurarea unei suspensii concentrate de lapte de var. Cristalele de hipoclorit de Ca formate se separă, se centrifughează şi se usucă.

3. Clorurarea unei soluţii de NaOH + Ca $(OH)_2$. Se obţin cristale de $Ca(OCl)_2 \cdot NaOCl \cdot 12\,H_2O$, care se tratează apoi cu $CaCl_2$. Produsul obţinut este separat şi uscat.

05-1-053

METALURGIA TITANULUI CU AMALGAME Metalele alcaline, sub formă de amalgame diluate, reduc tetroclorura de titan, la temperatura camerei pînă la diclorură de titan. La 250°C, reacţia de reducere este completă, rezultînd o clorură de alcali suspendată în mercur şi faza intermetalică TiHg. Dacă reducerea se execută în prezenţa unei sări, care se topeşte la temperatura reacţiei atunci faza metalică se separă de săruri. Prin filtrare, amalgamul de titan poate fi adus la o concentraţie de aproximativ 6% Ti. Amalgamul de titan se descompune, după separarea lui de mercur, la 800°C, rezultînd burete de titan liber de săruri şi de mercur. Aceasta poate fi topit în mod obişnuit în arcul electric. Cu ajutorul acestei metode, se poate obţine titan, într-un procedeu continuu. Se consumă circa 16 kWh curent electric la obţinerea unui kg titan metalic.

05-1-054

ACUMULAREA APEI GRELE ÎN LEŞII MUME Într-o instalaţie de obţinere a sării din apa de mare din India a fost observat că leşiile mume care rezultă la evaporarea apei de mare la soare sînt mult mai bogate în apă grea. decît apa iniţială. Astfel conţinutul în apă grea se cifrează la 0,0208 mol %, faţă de 0,0154 mol %, cît conţine apa.

05-1-055

DISTILAREA ALUMINIULUI SUB FORMĂ DE SUBHALOGENURĂ Din cauza presiunii parţiale joase a vaporilor de aluminiu, nu este posibilă actualmente obţinerea aluminiului rafinat prin distilare. Evaporarea aluminiului este foarte endotermă din cauza căldurii de vaporizare ridicate. Prin formarea intermediară a vaporilor de subhalogenură însă, evaporarea devine economică, deoarece este mai puţin endotermă, decît evaporarea directă:

$$2\,Al\ solid = 2\,Al\ vapori - 154\ kcal$$

$$2\,Al\ vapori + AlCl_3\ vapori \rightleftharpoons 3\,AlC\ vapori + 48\ kcal$$

$$2\,Al\ solid + AlCl_3\ vapori \rightleftharpoons 3\,AlCl\ vapori - 106\ cal$$

Pe baza celor de mai sus se poate constata, că distilarea aluminiului, sub formă de monohalogenură poate fi executată la temperaturi mai joase decît distilarea directă a aluminiului metalic. Temperatura distilării depinde de natura materiei prime, de presiune şi de halogenura folosită. La presiune scăzută, distilarea poate fi executată în condiţii tehnice normale.

Producerea aluminiului cu ajutorul distilării sub formă de subhalogenuri poate fi executată în două faze: întîi minereul de aluminiu se reduce cu cărbune, într-un cuptor cu arc electric, prin formarea unui aliaj. Apoi are loc distilarea aluminului, într-o atmosferă de clorură de aluminiu, sub formă de monoclorură de aluminiu, obţinîndu-se în condensat un aluminiu pur. Distilarea aluminiului într-o atmosferă de $AlCl_3$ direct dintr-un amestec de minereu de aluminiu şi cărbune prezintă dificultăţi din cauza temperaturii ridicate necesare şi a oxidării aluminiului în prezenţa oxidului de carbon, la răcire. Metoda de distilare sub formă de subhalogenură poate fi utilizată, de asemenea şi la rafinarea aluminiului.

05-1-056

ALIAJELE TITANULUI Metalele cele mai importante, care servesc la obținerea aliajelor de titan sînt aluminiul (cel mai important), vanadiul, cromul, manganul, fierul, molibdenul și staniul. Aliajele cele mai importante, întrebuințate în industrie, sînt aliaje ternare, compuse din titan-aluminiu-vanadiu, titan-aluminiu-crom, titan-aluminiu-mangan, titan-aluminiu-molibden, titan-fier-crom. Un conținut în oxigen, azot, carbon și mai ales hidrogen face aliajul casant. La formarea aliajelor și în privința proprietăților acestora, este importantă transformarea modificației α a titanului în modificație β, la temperaturi de peste 842°C. Temperatura, la care are loc această transformare, poate fi mărită în prezența oxigenului, azotului, carbonului, aluminiului și a staniului care sînt astfel stabilizatori pentru modificația α, sau micșorată în prezența hidrogenului și a celor mai multe metale (stabilizatori β). Solubilitatea metalelor în α -titan este în general redusă, iar în β-titan mult mai mare. Vanadiul, niobiul, molibdenul și tantalul formează aliaje cu titan în orice proporție. La aceștia, se formează o regiune $\alpha + \beta$ care se extinde paralel cu micșorarea temperaturii. Cristalele mixte ale titanului cu crom, mangan, cobalt, nichel, cupru, plumb și hidrogen se transformă într-un eutectoid la scăderea temperaturii și devin casante. Din cauza micșorării solubilității hidrogenului în titan la scăderea temperaturii, se separă sub formă cristalină hidrura de titan. Proprietățile aliajelor de titan $\alpha + \beta$ depind într-o mare măsură de tratamentul termic.

05-1-057

FISIONAREA URANIULUI CU AJUTORUL IONILOR GREI Prin bombardarea izotopului de uraniu ^{233}U cu ionii ^{24}N s-au obținut izotopii einsteiniului ^{246}E și ^{247}E, iar cu ionii ^{24}O s-a format fermiu cu greutatea atomică 250. Randamentele sînt însă foarte reduse, deoarece se formează mai ales produse de fisionare a uraniului. La bombaradarea uraniului cu izotopul de carbon ^{13}C s-au obținut 17 produse de fisionare, dintre care cel mai frecvent era argintul. La aceste reacții de fisionare cu ioni grei s-a putut observa fomarea produselor de fisionare simetrice cu o stabilitate β pronunțată.

05-1-058

SEPARAREA PLUTONIULUI Plutoniul poate fi separat prin extracție din soluții acidulate, cu ajutorul tenoil trifluoracetonei, care se dizolvă în solvenți organici, ca de exemplu benzen și cloroform. Pentru a putea fi separat, plutoniul trebuie să fie prezent în stare tetravalentă. În acest scop plutoniul se reduce cu ajutorul hidrazinei la starea trivalentă și se oxidează apoi cu nitrit la starea tetravalentă. Solventul cel mai potrivit pentru extracție este benzenul. Timpul optim pentru stabilirea echilibrului de repartiție între faza apoasă și faza organică este 30 de minute. După reducere, plutoniul poate fi recuperat din soluția organică prin spălare cu apă.

05-1-059

UTILIZĂRI NOI PENTRU STANIU Staniul are o serie de proprietăți foarte avantajoase ca de exemplu lipsa de toxicitate, maleabilitate, punct de topire scăzut etc. Numeroși compuși de staniu au proprietăți stabilizante asupra multor substanțe. Dintre compușii anorganici, care au găsit recent utilizări industriale, trebuie să fie menționate stanatul de bismut, folosit drept stabilizator termic pentru piesele ceramice din industria electrotehnică și fluorura stanoasă, întrebuințată la fabricarea pastelor de dinți. Mulți compuși organici ai staniului sînt folosiți în industrie. Astfel tetrafenil-staniu are întrebuițare ca stabilizator pentru uleiuri sintetice, pentru transformatore și pentru lichide de răcire pe bază de difenili clorurați. Pentru stabilizarea maselor plastice polivinilice (atît clorură cît și acetat) se întrebuințează cantități tot mai mari de diclorură de dibutil staniu, oxid de dibutil staniu, dilaurat de dibutil staniu și maleat de dibutil staniu. Prin folosirea acestor compuși se obțin articole de polivinil cu o stabilitate excelentă la căldură și la raze ultraviolete, care sînt în același timp complet lipsite de opacitate.

Diacetatul de dibutil staniu și di-2-etilhexoat de dibutil staniu se întrebuințează drept catalizatori la întărirea maselor siliconice la cald. Dilaurat de dibutil staniu este folosit în medicina veterinară contra viermilor intestinali la păsări. Compușii trialchil stanici pot înlocui în unele cazuri, ca agenți fungicizi și bactercizi compușii mercurici.

Actualmente se cercetează posibilitățile de utilizare ale unei serii întregi de compuși de staniu tri- și tetraalchilici și arilici.

05-1-060

SEPARAREA METALELOR DIN GRUPA PĂMÎNTURILOR RARE Ultimele cercetări au arătat, că metoda de separare a metalelor rare prin extracție cu solvenți, prezintă anumite avantaje față de separarea cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

Această metodă a fost aplicată la separarea pămînturilor rare radioactive, rezultate de la reactoare nucleare, deoarece utilizarea acestora crește mereu.

Izotopul radioactiv de prometeu 147 este un metal rar, care dacă va fi suficient purificat, va putea servi ca o sursă de raze γ cu energie joasă, emițînd exclusiv raze β. Pentru obținerea razelor γ s-ar putea folosi o placă de platină. Încercări pentru folosirea prometeului pentru cadrane fosforescente la ceasornice sînt în curs.

S-a preparat de asemenea, prima dată o cantitate de 36 g europiu pur, care pînă în prezent nu a fost obținut decît în cantități semimicro.

05-1-061

UTILIZĂRI NOI PENTRU COMPUȘI DE TITAN Folosirea bioxidului de titan ca pigment alb în industria lacurilor și vopselelor este binecunoscută. Actualmente se întrebuințează cantități mari de bioxid de titan în industria de hîrtie pentru obținerea unor hîrtii deosebit de opace și albe-strălucitoare. Industria de sticlă și de porțelan necesită, de asemenea cantități importante de TiO_2. Bioxidul de titan se întrebuințează la fabricarea carburei și fluorurei de titan și a titanaților.

Un nou compus de titan este titanatul de stronțiu, care poate servi la fabricarea lentilelor optice pentru raze vizibile și infraroșii și ca piatră prețioasă sintetică. Titanatul de bariu se întrebuințează ca material dielectric.

La tratarea minereurilor de titan cu acid sulfuric se formează sulfatul acid de titanil, $TiOSO_4$. H_2SO_4. 8 H_2O care are întrebuințare la obținerea pigmenților galbeni de crom și a sulfatului titanos, care este un agent reducător puternic, folosit în industria textilă ca decolorant pentru fibre vopsite.

Prin tratarea tetraclorurei de titan în fază gazoasă cu acid acetic se formează diacetat de diclor titan, care este compusul de titan cel mai eficace folosit la ignifugarea textilelor. În combinație cu triclorură de stibiu tratamentul ignifug cu diacetat de diclor titan rezistă la spălare repetată. Diacetatul de diclor titan servește ca matrie primă pentru prepararea altor compuși de titan. Acesta funcționează ca un agent de activare față de alcooli și reacționează cu compușii macromoleculari care conțin grupe hidroxilice (ca de exemplu celuloză), prin formarea punților între catenele liniare. Formează compuși complecși colorați cu fenoli, aldehide și cetone. Diacetat de diclor titan poate servi drept catalizator pronunțat electrofil la reacția Friedel-Crafts.

Prin reacția tetraclorurei de titan cu alcooli se formează esterii acidului ortotitanic, care pot schimba grupele alcoxilice cu grupe arilice sau acide, sau pot fi reesterificați cu alcooli. Compusul cel mai reactiv este titanatul de izopropil, care din acest motiv este de multe ori întrebuințat la prepararea altor compuși organici ai titanului.

Un nou compus interesant este titanatul de trietilamină, care este solubilă atît în apă, cît și în solvenți organici, spre deosebire de ceilalți alchil titanați, care se descompun în prezența apei.

05—1—062

TRATAMENTUL PRODUSELOR DE FISIUNE, PE LUNGĂ DURATĂ

Prin înlocuirea treptată a cărbunelui, se crede că în viitor întreaga lume va avea nevoie de cel mult 1000 t/an combustibil atomic pentru generarea energiei electrice. Această cantitate echivalează cu aproximativ 3000 milioane de tone de cărbune, adică dublul consumului actual. La prelucrarea unei cantităţi atît de mare de combustibil atomic, se pune problema înlăturării produselor de fisiune în mod economic şi eficace. Din punct de vedere al înlăturării, numai aceste deşeuri atomice prezintă importanţă, care au perioade de înjumătăţire de peste cîteva luni. După un an, 99,9 % al activităţii β şi γ provine de numai 8 elemente radioactive, faţă de cele 35, cîte au fost prezente iniţial. După 20 de ani, cea mai mare parte a radioacţiunii este cauzată de stronţiu şi de ceriu, pe lîngă prometiu, samariu, cripton, tehneţiu şi cantităţi foarte mici de stibiu. Prin separarea completă a ^{90}Sr şi a ^{137}Cs, s-ar putea reduce activitatea acestui amestec la o miime, iar toxicitatea la 1/2000.

Compoziţia deşeului atomic de la reactoare variază în funcţie de reactivul folosit. Dintr-o tonă de ^{235}U se formează de exemplu 128 kg cripton şi neon, 15 kg rubidiu, 118 kg cesiu, 42 kg stronţiu, 43 kg bariu, 317 kg pămînturi rare şi itriu 16 kg telur, 29 kg tehneţiu, 7 kg iod şi 61 kg ruteniu, rodiu şi paladiu, pe lîngă elementele formate prin acţiunea neutronilor asupra combustibilului nuclear, ca de exemplu neptuniu, americiu, plutoniu, etc. În afară de acestea, amestecul mai conţine combustibil nuclear incomplet eliminat ca uraniu şi plutoniu, alte elemente introduse ca impurităţi în combustibil nuclear, produse de coroziune ale vaselor de reacţie şi de depozitare şi diverse substanţe chimice adăugate în cursul procesului de regenerare

Problema înlăturării acestor deşeuri poate fi rezolvată în mai multe feluri. Soluţiile pot fi depozitate în rezervoare timp de un an, urmînd apoi separarea izotopilor ^{90}Sr şi ^{137}Cs, care pot fi păstrate separat, sau întrebuinţate în scopuri industriale. Este foarte important însă ca procedeul să fie rentabil şi ca produsele de fisiune să nu cauzeze infectarea alimentelor, apei şi a atmosferei.

Înlăturarea produselor de fisiune prin repartizarea lor uniformă, în toate oceanele este o problemă foarte dificilă, nu din cauza activităţii, care nu ar depăşi ativitatea cantităţii totale a izotopului radioactiv natural ^{40}K, conţinut în mare, ci din cauza toxicităţii izotopilor ^{90}Sr şi ^{137}Cs. O soluţie mai acceptabilă ar fi repartizarea uniformă în oceane a deşeurilor după separarea stronţiului şi a cesiului însă acest lucru nu poate fi realizat în mod practic. Singura soluţie practic realizabilă ar fi separarea stronţiului şi a cesiului şi scufundarea restului după o depozitare timp de 13 ani, în apele cele mai adînci ale oceanului. Produsele de fisiune trebuie să fie introduse, înaintea scufundării, în rezervoarele confecţionate din mase plastice. Depozitarea pe uscat ar fi de asemenea posibilă în regiunile arctice părăsite, însă se pare că transportul ar fi prea costisitor.

Deşeurile eliberate de ^{90}Sr şi ^{137}Cs putea să fie înlăturate de asemenea prin infiltrare în straturi nisipoase, la adîncimi de peste 500 m unde nu sînt curenti de apă, deoarece aceste straturi pot servi ca schimbători de ioni.

Prelucrarea şi utilizarea izotopilor de ^{90}Sr şi ^{137}Cs este actualmente nerezolvată, ele putînd să fie folosite în viitor drept surse de radiaţii, în special cesiul, care emite raze γ.

Dintre produsele de fisiune, care sînt inactive după 13 ani, se găsesc unele foarte valoroase, ca de exmplu ruteniu rodiu, paladiu şi gazul nobil xenon, precum şi tehneţiu, neptuniu şi americiu.

Desigur, metodele de prelucrare trebuie să fie rentabile şi din punct de vedere economic.

05—1—063

RECUPERAREA CLORULUI DIN GAZE REZIDUALE

La metoda de obţinere a clorului prin electroliză se pierd cantităţi importante de clor, sub formă de gaze reziduale, care conţin pe lîngă clor, hidrogen, bioxid de carbon şi aer şi care cauzează dificultăţi la comprimarea clorului.

S-a constatat recent că clorul din gazele reziduale poate fi absorbit cu ajutorul protoclorurei de sulf, conform reacţiei :

$$S=S\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + Cl_2 \rightleftharpoons 2S\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$$

Avînd în vedere că reacţia de mai sus este reversibilă diclorura de sulf rezultată poate fi uşor scindată în clor şi protoclorură de sulf, prin distilare la presiune mărită. Protoclorura de sulf se recirculă.

05—1—064

Chimie Organică

PROCEDEU NOU DE OXIDARE A ALDEHIDEI ACETICE LA ACID ACETIC

Acizii carboxilici alifatici se obţin prin oxidarea aldehidelor corespunzătoare în fază lichidă cu gaze cu conţinut de O_2 (conţinutul de O_2 din gaze este mai redus decît cel din aer) în prezenţă de catalizatori la temperatură ridicată.

În speţă, acidul acetic se obţine prin oxidarea aldehidei acetice în faza lichidă, la introducerea continuă a CH_3CHO în amestecul de reacţie (CH_3CHO,CH_3COOH şi acetat de Mn) şi introducerea simultană a aerului, diluat cu gaze reziduale la temperatură de 30...80°C.

Introducerea gazelor şi a CH_3CHO se face în aşa fel, ca întreaga cantitate de CH_3CHO să se oxideze şi întreaga cantitate de CH_3COOH să fie îndepărtată din reactor odată cu gazele reziduale, la păstrarea unui volum constant al lichidului în reactor.

Gazele reziduale sînt răcite, separate de condensat şi reciclate partial pentru diluarea aerului utilizat pentru oxidare. Condensatul este separat de apă prin distilare azeotropă.

05-2-042

FABRICAREA FORMALDEHIDEI

Formaldehida se obţine din gaz metan prin amestecarea a 3 — 5 p CH_4 cu 7 — 5 p aer şi $\leqslant$ 2 vol. % NO_2 (socotind la volumul amestecului), prin trecerea amestecului prin reactor la temperatură de > 595°C (în special, 650°C), după care este imediat condensat o parte din produsul evaporat prin contactare cu soluţie rece de formaldehidă. Prin aceasta scade posibilitatea descompunerii formaldehidei. Soluţia obţinută se fracţionează în vid.

05-2-043

PROCEDEUL PENTRU INTRODUCEREA REACTANŢILOR LICHIZI ÎN APARATUL DE FABRICARE A ANILINEI

S-a elaborat şi încercat un nou procedeu şi alimentarea cu componenţi lichizi a aparatului pentru fabricarea anilinei. Acest procedeu se deosebeşte de cel obişnuit prin faptul că reactanţii se introduc sub presiune de 1,5 — 2 at în partea inferioară a reactorului (sub stratul de strunjitură de fontă), prin duze cu secţiune mică montate în cîteva puncte ale zonei inferioare a aparatului. Pentru reglarea secţiunii duzelor şi a curăţirii lor în cazul astupării lor cu strunjitură, ele sînt prevăzut cu ace speciale de curăţire.

Procedeul îmbunătăţeşte interacţiunea reactanţilor cu strunjitura şi permite realizarea reducerii complete a $C_6H_5NO_2$.

Este înlăturată necesitatea introducerii continue a aburului şi se realizează o economie de abur pînă la 50 %.

05-2-044

ÎNDEPĂRTAREA SOLVENŢILOR DIN AMESTECURILE REZULTATE LA DESĂRAREA ALCHILSULFAŢILOR SUPERIORI

Se distilă în 2 etape amestecurile conţinînd pe lîngă alchilsulfaţi, alcooli inferiori, cetone şi hidrocarburi cu punct de fierbere sub 120°. În prima etapă se distilă pînă cînd cel puţin 95 % din hidrocarburi sînt îndepărtate.

În această primă etapă distilatul se împarte în 2 straturi: un strat superior constînd din hidrocarburi şi un strat inferior constînd dintr-o soluţie de alcooli sau cetone în apă.

În a doua etapă se continuă distilarea pînă cînd se obţine concentraţia dorită de alchilsulfat.

Vaporii din a doua etapă sînt deflegmaţi şi apoi condensaţi. Condensatul este apoi unit cu stratul inferior al distilatului din prima etapă.

Ca avantaj deosebit al acestui procedeu se indică faptul că nu au loc spumări în timpul distilării.

05-2-045

SINTEZA ALCOOLULUI OCTILIC

Din C_7H_{14}, CO şi H_2 în prezenţa de catalizator de CO, se obţin aldehide care se reduc cu H_2 în alcooli octilici corespunzători şi sînt apoi distilaţi.

Procesul este îmbunătăţit prin faptul că adaosurile nedorite din alcoolii nepurificaţi pînă la distilare, se extrag, cel puţin odată cu o soluţie de bisulfit alcalin, de 5 — 12%.

Stratul de alcool este distilat, obţinînd un produs purificat, stabil.

05-2-046

OBŢINEREA UNEI NAFTALINE DE 95% PRIN CONDENSAREA CONTINUĂ A VAPORILOR DE ULEI DE NAFTALINĂ

Este descrisă aparatura de laborator şi procedeul continuu de obţinerea naftalinei de 95% prin răcirea vaporilor de ulei de naftalină prin fluxuri simultane de vapori de apă (cu temp. ~ 100°C) şi apă.

Procedeul permite de a scurta de 10 ori timpul de cristalizare a naftalinei şi de a reduce considerabil preţul ei de cost.

05-2-047

REDUCEREA ACIZILOR ORGANICI

Acizii carboxilici aromatici pot fi transformaţi în amine, prin încălzire cu o moleculă de hidroxilamină, în prezenţa acidului polifosforic, la 150 ... 170°C. Durata reacţiei circa 10 minute. Acizii alifatici nu reacţionează cu hidroxilamină, însă cetonele alifatice pot fi transformate de asemenea în amine după metoda de mai sus.

05-2-048

ANHIDRIDE FTALICE SUBSTITUITE

A fost descoperită o metodă simplă pentru sinteza anhidridelor ftalice substituite, care constă dintr-o singură fază. Brom- sau clorbenzen reacţionează cu oxid de carbon şi cu carbonat de sodiu în prezenţa unui catalizator de carbonil de nichel. Se formează intermediar anhidridă benzoică, care se disproporţionează în anhidridă ftalică şi benzen. Reacţia are loc la temperatură de 250 ... 375°C şi la presiuni de 100 — 600 at. Substituenţii posibili sînt grupe alchilice, arilice şi alcoxilice. Această reacţie de disproporţionare a fost extinsă şi la *N*,*N*-dibenzoilanilină care formează în aceste condiţii *N*-fenil-ftalimidă şi benzen.

05-2-049

PREPARAREA ACIZILOR TOLUICI

Acizii toluici se pot obţine din amestecuri de hidrocarburi, care conţin pe lîngă xileni, pînă la 16% etilbenzen şi pînă la 30% hidrocarburi parafinice şi naftenice, prin oxidare în faza lichidă, cu un gaz care conţine oxigen, la temperature de 130 ... 190°C, la presiune ridicată. Oxidarea se execută în prezenţa unei sări de cobalt, mangan sau calciu, care este solubilă în amestecul de reacţie şi în absenţa unui solvent. Reacţia de oxidare este continuată pînă cînd 10 — 50% din compuşii aromatici prezenţi sînt transformaţi în compuşi oxidaţi.

05-2-050

PREPARAREA DIOXANULUI

Polietilen glicol se transformă în dioxan în contact cu o răşină de schimbător de ion acid, la 150 ... 200°C. Randamentul este aproape cantitativ. Drept schimbător de ioni se poate întrebuinţa amberlit IR—120, în proporţie de 2-10%.

05-2-051

HIDRAZIN DICARBONAMIDĂ

Hidrazin dicarbonamidă, $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$, se obţine prin încălzire sub reflux a unei soluţii de uree şi o sare de hidrazină cu un acid mineral neoxidant, ca de exemplu acid sulfuric; *p*H-ul soluţiei trebuie să fie menţinut sub 4,0 prin adăugare de acid sulfuric. După răcire hidrazin dicarbonamida se precipită din soluţie, cu un randament de 95%. Se întrebuinţează, ca produs intermediar, la obţinerea azodicarbonamidei, care serveşte la fabricarea cauciucului celular.

05-2-052

HIDROGENAREA MONOZAHARIDELOR

O soluţie de monozaharide în 40 — 70% apă, la care se adaugă un hidroxid al unui metal alcalin sau alcalino-teros (0,15 — 0,4 mol) se încălzeşte întîi la 40 ... 80°C şi apoi, după ajustarea *p*H-ului la 5 — 7, se hidrogenează la 120 ... ...170°C, la presiuni de peste 36 kg/cm², în prezenţa unui catalizator. Rezultă un poliol vîscos, necristalizabil, care nu se gelatinează.

05-2-053

ACIZI HIDROXIARIL—STEARICI

Prin condensarea fenolilor cu acid oleic se formează acizi hidroxiaril stearici, care pot servi simultan ca antioxidanţi şi ca inhibitori de coroziune pentru lubrifianţi folosiţi pentru diverse instrumente. Compuşii cei mai eficaci sînt acidul 9 (sau 10) — hidroxifenil stearic şi acidul 9 — (sau 10) metil hidroxifenil stearic; 2% din aceşti acizi, adăugaţi la lubrifianţi sintetici, ca de exemplu bis-2-etilhexil-sebacat şi triizooctil fosfat inhibează oxidarea şi formarea ruginei la temperatura de 100°C. Prin folosirea acestor compuşi, se poate înlocui o combinaţie din doi aditivi cu o singură substanţă chimică.

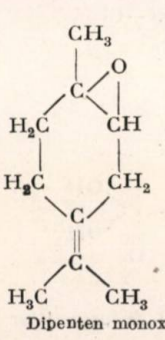
Condensarea fenolilor cu acidul oleic are loc în prezenţa catalizatorilor, ca de exemplu acid sulfuric, trifluorură de bor, sau clorură de aluminiu anhidră.

Efectul acizilor hidroxiaril stearici a fost determinat prin comparaţie cu o serie de aditivi pentru lubrifianţi uzuali.

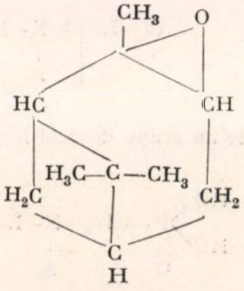
05-2-054

DERIVAŢI NOI EPOXILICI AI TERPENELOR

Doi noi compuşi epoxilici ai terpenelor au fost puşi recent în comerţ şi anume:



Dipenten monoxid



Oxid de α-pinen

Monoxidul de dipenten este un lichid insolubil în apă, avînd un miros caracteristic, care se dizolvă în majoritatea solvenţilor organici. Acest compus arată reactivitatea grupei epoxilice pe lîngă cea a legăturii duble exterioară a moleculei de terpen. P. t. = —60°C, Pf_{20mm} = 71 ... 76°C. D_{20} = 0,929.

Oxidul de α -pinen este un lichid incolor, cu miros asemănător camforului, insolubil în apă şi solubil în solvenţi organici. P.t. = 60°C, $P.f_{10}$ = 61 — 62°C, D_{20} = 0,963.

Oxidul de α -pinen suferă în prezenţa urmelor de acizi, un rearanjament transformîndu-se în cea mai mare parte în sobrerol (hidrat de pinol.) În mediu anhidru se formează ca produs principal de reacţie, aldehidă camfolenică.

Se recomandă folosirea acestor compuşi la prepararea parfumurilor, compuşilor cu utilizări farmaceutice, insecticidelor, aditivelor pentru lubrifianţi, plastifianţi, etc.

05-2-055

NOILE DEZVOLTĂRI ÎN CHIMIA COMPLEXONILOR

Complexonii bine cunoscuţi, ca de exemplu acidul etilendiamintetraacetic (E.D.T.A.), acidul iminotriacetic şi (în sensul mai larg al noţiunii) acidul oxalic, citric, gluconic, sau polifosfaţii sînt folosiţi curent în industrie. Pentru a putea satisface cerinţele multiple ale diverselor industrii cu complexoni mai eficaci, sau cu efecte speciale, au fost cercetate o serie de produse noi, care au fost publicate în diverse brevete.

Noile produse brevetate pot fi clasificate în modul următor :

1) Compuşi solubili în apă, de tipul cunoscut al acizilor amino carboxilici ;

2) Compuşi care pot fi consideraţi în acelaşi timp şi ca detergenţi ;

3) Compuşi care au concomitent şi proprietăţi dezinfectate ;

4) Compuşi solubili în ulei ;

5) Compuşi care conţin grupe piridinice ;

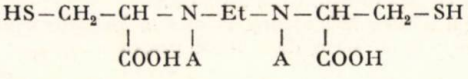
6) Compuşi care au în molecula lor grupe epoxilice ;

7) Compuşi care servesc special la complexarea fierului în mediu alcalin.

În formulele chimice care urmează mai jos s-au folosit următoarele simboluri : A = radicalul acidului acetic ($-CH_2COOH$), dar şi al acidului propionic ($-CH_2.CH_2.COOH$) ; Et = o grupă etilenică ($-CH_2.CH_2-$), sau în general grupările $-CH_2-CH-CH_2-$, $-CH_2CH-C_2H_5$ şi $-CH_2-CH_2-CH_2-$; X şi Y = atomi de halogen ; R = grupe alchilice sau arile, care pot fi substituite ; n = un număr mai mare decît 1.

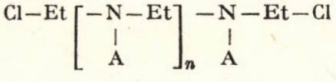
Dat fiind numărul mare al brevetelor se vor enumera aici numai exemplele cele mai caracteristice.

Din grupa 1) sînt de menţionat compuşi de tipul

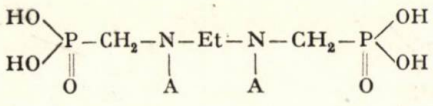


care conţin pe lîngă grupe carboxilice, două grupe tiolice.

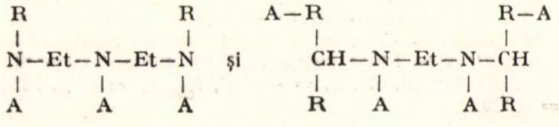
Sînt de asemenea interesante produsele cu un conţinut de halogen :



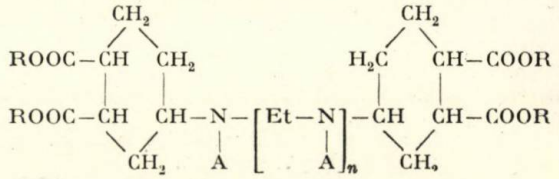
sau care au grupe de acid fosforic :



La prepararea complexonilor de tipul detergenţilor s-au propus compuşi de formulă generală :

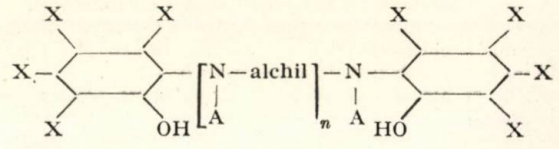


unde R înseamnă o catenă alchilică între octil şi stearil. Pe bază de ciclohexan a fost sintetizat compusul de mai jos :

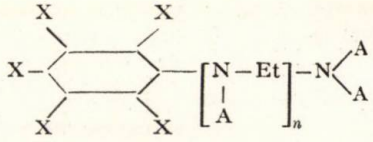


Rămîne de văzut, dacă preţul ridicat al acestor compuşi complicaţi este proporţional cu avantajele obţinute.

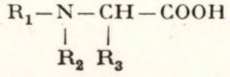
Complexonii cu proprietăţi dezinfectante conţin în general pe lîngă grupele obişnuite, halogeni, ca de exemplu :



sau mai simplu

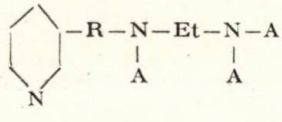


Complexonii solubili în grăsimi conţin, ca şi cei din grupa complexonilor cu efect de detergent, grupe alchilice din serie $C_{12} - C_{18}$, ca de exemplu :

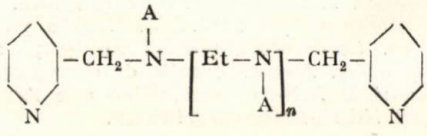


în care R_1 reprezintă o grupă alchilică scurtă cu o grupă hidroxilică, R_2 un radical de acid acetic, un radical de hidroxil, sau un radical alchilic scurt care se termină într-o grupă aminică şi R_3 un radical de acid acetic. Sarea de litiu a unor compuşi de acest fel este recomandată ca adaos la grăsimi consistente.

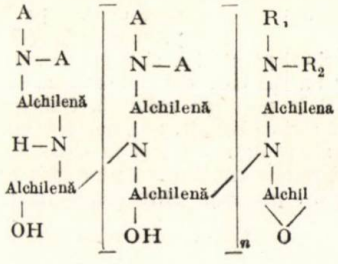
Într-un număr mic de brevete s-a propus întrebuinţarea compuşilor piridinici. Se dau următoarele exemple tipice :



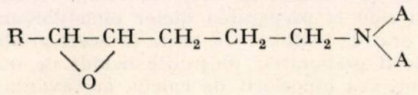
şi



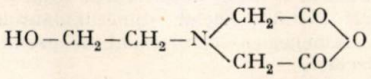
Complexonii care conţin grupe epoxilice pot deveni compuşi interesanţi ca agenţi de mascare hidrosolubili. Pe lîngă compuşii de structură foarte complicată, ca de exemplu :



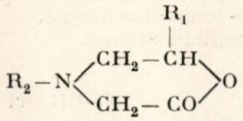
s-au propus şi complexoni mult mai simpli :



Pentru mascarea fierului în condiţii alcaline s-au propus o serie de lactone şi în special lactona dihidroxi etilglicinei

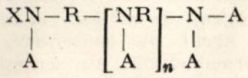


şi lactone de formulă generală :



Este însă greu de închipuit că aceste lactone vor putea funcţiona ca atare în soluţii alcaline, fără a se transforma în sărurile oxiacizilor respectivi.

Un alt brevet recomandă folosirea compuşilor de tip

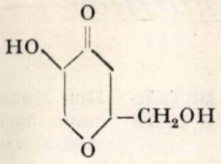


unde **X** înseamnă monoclorbenzen şi $n = 1$ sau 2.

Pentru complexarea ionilor de cupru, aur şi fier se recomandă de asemenea hidrazida acidului 4-piridin carboxilic.

Acidul 1,2 — diamino — ciclohexan — tetra acetic este un compus excelent pentru scopul urmărit, este însă actualmente prea scump pentru a putea fi folosit în industrie.

Dintre compuşii mai vechi, ai căror proprietăţi mascante pentru metale au fost recent descoperite trebuie să fie menţionat acidul cojic :



şi acidul diglicolic : $HOOC-CH_2-O-CH_2-COOH$.

Ambii sînt însă nestabili în soluţii alcaline, ceea ce împiedică posibilităţile lor de utilizare.

În încheiere trebuie menţionate răşinile sintetice, care fixează sub formă de chelaţi, ionul feric în soluţii alcaline. Compoziţia lor n-a fost însă publicată pînă în prezent.

05-2-056

OBŢINEREA ACIDULUI TEREFTALIC DIN TOLUEN ŞI CLORURĂ DE CARBAMIL

În R.D.G. a fost elaborată o nouă metodă de preparare a acidului tereftalic. Drept materie primă serveşte toluenul, care se condensează, în prezenta clorurii de aluminiu după Friedel-Crafts, cu clorură de carbamil (clorură de uree). Se formează amida acidului *p*-toluilic, care dă la saponificare alcalină acid *p*-toluilic. Acesta din urmă se transformă la oxidare în mediu alcalin în acid tereftalic.

Un mare avantaj al procedeului constituie faptul că se formează exclusiv acid tereftalic, fără izomeri. Dezavantajul serios este consumul mare de clorură de aluminiu anhidră, care se întrebuinţează în cantităţi echimoleculare cu clorura de carbamil.

Folosirea clorurii de carbamil ca agent de carboxilare este bine cunoscută, iar obţinerea acestui compus a fost îmbunătăţită de autori.

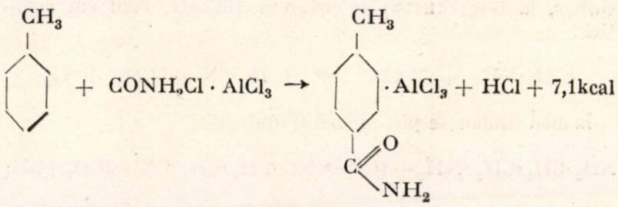
Clorura de carbamil se formează prin trecerea cantităţilor echimoleculare de amoniac şi fosgen printr-un reactor, conform reacţiei :

$$COCl_2 + NH_3 \rightarrow CONH_2Cl + HCl$$

Reacţia slab exotermă are loc la 480 ... 500°C şi se formează drept produs secundar, acid clorhidric în cantităţi echimoleculare. Ca material de construcţie pentru reactor, care are forma unui tub, se întrebuinţează nichel pur care rezistă la acid clorhidric la temperatură de aproximativ 500°C. Din acest material a fost construit un reactor pentru o conversie de 40 mol/oră. La această conversie randamentul se cifrează la 85 — 92%. Pe lîngă acidul clorhidric se formează cantităţi mici de clorură de amoniu, şi compuşi de descompunere ai clorurei de carbamil, care se depun în refrigerent şi care pot fi uşor eliminaţi. S-a constatat că este avantajos de a întrebuinţa un mic exces de fosgen, faţă de amoniac (1,05 mol la 1 mol amoniac). Ambele curente de gaz trebuie să fie exact dozate şi încălzite în prealabil la temperatura necesară. În caz contrar are loc înfundarea aparatului şi scăderea randamentului.

Clorura de carbamil este un lichid nestabil, care începe să se descompună la temperaturi de peste 0°C şi care reacţionează exploziv cu apă. Ea poate fi stabilizată sub forma unui complex stabil cu clorura de aluminiu. Reacţia de formare a acestui compus este exotermă. S-a observat de asemenea, că clorura de carbamil poate fi stocată timp de 24 ore, sub răcire, dacă este dizolvată într-un solvent organic, ca de exemplu clorură de etilenă. Acest fapt este important, deoarece astfel se poate întrebuinţa într-o singură şarjă, producţia de o zi.

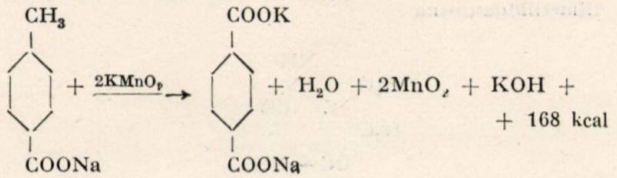
Condensarea toluenului cu clorură de carbamil are loc conform reacţiei :



La formarea amidei acidului *p*-toluilic s-au obţinut randamente semiindustriale de pînă la 88%.

În mod practic reacţia se execută în modul următor :

Într-un vas de reacţie de o capacitate de 100 litri se introduc 25 litri clorură de etilenă, răcită la 0°C şi apoi 200 moli (11,2 litri) clorură de carbamil proaspăt preparată, dizolvată în 7 litri clorură de etilen. Sub răcire şi agitare se adaugă, într-un interval de 1 oră, 200 moli (26,7 kg) clorură de aluminu anhidră, tehnic pur. Temperatura nu trebuie să depăşească 20°C. Compusul de adiţie care se formează se dizolvă în clorura de etilenă. După terminarea reacţiei se adaugă sub agitare 206 moli (19 kg) toluen. Condensarea se începe imediat şi se degajă acid clorhidric. Masa de reacţie se încălzeşte de la sine la 40°C şi apoi temperatura se ridică încet prin încălzire la 55°C. Compusul de adiţie a amidei acidul *p*-toluilic cu clorura de aluminiu se descompune apoi prin introducerea soluţiei în gheaţă pisată. Amida acidului *p*-toluilic se precipită şi se izolează prin centrifugare din soluţie, din care s-a eliminat în prealabil clorură de etilenă prin antrenare cu abur. Rezultă 34 — 40 kg amidă cu un conţinut de 20 — 30% apă. Saponificarea amidei se execută cu ajutorul unei soluţii de hidroxid de sodiu de 16% în exces, timp de 6 — 8 ore. Randamentul este de 84 — 90%. Amoniacul degajat în cursul reacţiei putea să fie recirculat în instalaţii industriale. Acidul *p*-toluilic brut rezultat se oxidează fără nici o izolare sau purificare. La soluţia de acid, rezultată la saponificare se adaugă direct o soluţie de permanganat de potasiu 15%, folosind un exces de 15 — 22% :



Randamentul este de 90 — 92%. Reacţia se execută sub încălzire, la 80 ... 90°C, timp de 8 ore. Soluţia de tereftalat se separă prin filtrare cu ajutorul unui filtru rotativ de bioxidul de mangan şi apoi se precipită, prin acidulare cu acid clorhidric concentrat, acidul tereftalic, care se obţine, după filtrarea cu un filtru rotativ din porţelan, cu o puritate de 99,7%. Oxidul de mangan rezultat poate fi parţial recuperat sub forma de manganat de sodiu.

Din acidul tereftalic uscat s-a preparat esterul dimetilic, folosind drept catalizator, acidul sulfuric.

Avînd în vedere consumul ridicat de clorură de aluminiu, s-a încercat în stadiul de condensare a clorurii de carbamil cu toluen, folosirea clorurii ferice. La folosirea exclusivă a $FeCl_3$ s-au obţinut randamente de numai 45 — 50%, iar la un amestec de $AlCl_3$ — $FeCl_3$ 1:1 randamentul a fost identic cu cel obţinut la folosirea exclusivă a clorurii de aluminiu. Amestecul de reacţie a fost însă vîscos în acest caz.

Pentru executarea acestui nou procedeu, a fost instalată o staţie semiindustrială, cu o capacitate lunară de 300 — 400kg în două schimburi, care funcţionează în mod satisfăcător.

Randamentul total în acid tereftalic, socotit după clorură de carbamil introdusă în reacţie, se cifrează în medie la 60%.

Pe baza încercărilor se poate afirma că obţinerea clorurii de carbamil pe scară industrială este posibilă şi că aceasta este un agent de carboxilare adecvat pentru sinteze organice.

05-2-057

O NOUĂ SINTEZĂ INDUSTRIALĂ A NITRILILOR A fost elaborată o nouă metodă industrială pentru obţinerea nitrililor din amine aromatice, sau alifatice şi oxid de carbon, la temperaturi şi presiuni ridicate, conform ecuaţiei :

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + 2\,CO \rightarrow C_6H_5 \cdot CN + CO_2 + H_2$$

În mod similar se pot obţine şi dinitrili :

$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + 4CO \rightarrow NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN + 2CO_2 + 2H_2$$

În anumite condiţii pot să aibă loc reacţii înlănţuite, la care catena de carbon creşte în urma hidrogenării nitrilului, care a fost obţinut în reacţia primară :

$$RNH_2 + CO \rightarrow R \cdot CN + CO_2 + H_2$$

$$RCN + 2\,H_2 \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot NH_2$$

$$R \cdot CH_2 \cdot NH_2 + 2CO \rightarrow R\,CH_2 \cdot CN + CO_2 + H_2$$

$$R \cdot CH_2 \cdot CN + 2\,H_2 \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$$

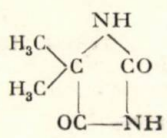
şi aşa mai departe.

La sinteza benzonitrilului din anilină şi CO se formează ca produse secundare fenol, difenilamină, şi acid cianhidric. La o presiune de 300 at şi la temperatura de circa 600°C, într-un reactor tubular, în care a fost circulat 6,7 kg/h anilina şi 9,5 m^3/ CO (proporţia între anilina şi CO 1 :40) s-au obţinut următoarele randamente : 6,005 kg/h benzonitril, 0,207 kg/h fenol, 0,246 kg/h difenilamină şi 0,097 kg/h acid ciahidric. Drept catalizator se întrebuinţează un oxid de aluminiu γ, preparat după o metodă speială.

05-2-058

DERIVAŢII HIDANTOINEI S-a început recent producţia industrială a unor compuşi, derivaţi ai hidantoinei, care pot avea utilizări interesante.

Dimetilhidantoina :

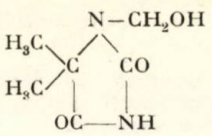


este compusul cel mai important, al cărui producţie industrială actuală se cifrează la circa 500 t/an. Aceasta serveşte în primul rînd la prepararea diclor dimetilhidantoinei, utilizată ca praf de înălbire. Cu toate că acest produs este mai scump decît preparatele obişnuite lichide de înălbire, care conţin clor, sau hipoclorit de calciu, are avantajul că este mai puţin voluminos, fiind solid, fără conţinut de apă şi că nu se livrează în sticle sau damigene, supuse spargerii. Un alt avantaj important este, că diclor dimetilhidantoina eliberează încet clorul şi astfel deteriorarea ţesăturilor înălbite este mai mult evitată. Diclor dimetilhidantoina se întrebuinţează de asemenea ca dezinfectant, în special în industria produselor lactate.

Dibrom dimetilhidantoina poate servi ca agent selectiv de brominare în sinteze organice.

La încălzirea dimetil hidantoinei cu acizi concentraţi se formează acidul α — amino izo-butiric.

Monometilol dimetilhidantoina :



poate fi folosit drept inlocuitor inodor al formaldehidei, în special în adezivi, agenţi de ancolare ai textilelor, în compoziţii cosmetice ca agent de conservare, deoarece ea eliberează treptat formaldehidă. Ea serveşte de asemenea la insolubilizarea gelatinei, cleiului şi a cazeinei în diverse scopuri industriale şi în industria textilă, de pielărie, etc.

Răşinile dimetil hidantoin-formaldehidice sînt incolore şi solubile în apă, avînd o viscozitate redusă şi proprietăţi adezive bune.

Un derivat aromatic halogenat al dimetil hidantoinei este în cursul de experimentare ca insecto-fungicid.

05-2-059

Chimie Analitică

DETERMINAREA DETERGENŢILOR ÎN APE REZIDUALE Din cauza stabilităţii chimice mare, agenţii de spălare sintetici, anionici, nu se descompun în instalaţiile de purificare biologice ale apelor reziduale şi astfel aceştia ajung neschimbaţi în rîuri. De aceea este importantă determinarea concentraţiilor mici de detergenţi în apă. În acest scop a fost elaborată o metodă simplă de determinare care se bazează pe faptul că sărurile sulfoacizilor cu coloranţii bazici sînt uşor solubile în solvenţi organici. La determinarea detergenţilor după această metodă, la proba de analizat se adaugă o anumită cantitate de colorant bazic, ca de exemplu verde de metil şi apoi se extrage prin agitare cu benzen. Coloraţia solventului este proporţională cu concentraţia detergentului în apă şi poate fi determinată prin colorimetrare.

05-3-028

DETERMINAREA URMELOR DE ACID FLUORHIDRIC ÎN GAZE Acidul boric formează instantaneu, în prezenţa acidului fluorhidric acizi fluoborici complecşi, $[HOBF_3] — H$, care sînt acizi mult mai tari, decît acidul boric H_3BO_3 şi în consecinţă au o conductibilitate electrică mai mare decît acesta. De aceea, prin barbotarea gazelor, care conţin acid fluorhidric printr-o soluţie apoasă de acid boric, conductibilitatea soluţiei creşte. Creşterea conductibilităţii este liniară la cantităţi de 0—1 mg acid fluorhidric. Prezenţa altor gaze ionizabile nu este admisă. Cantităţi de 10 γ acid fluorhidric pot fi încă determinate cu ajutorul acestei metode.

05-3-029

Macromolecule

FABRICAREA CARBOXIMETILCELULOZEI S-a propus un procedeu perfecţionat de obţinere a carboximetilcelulozei. Procedeul obişnuit de obţinere a carboximetilcelulozei prin acţiunea NaOH şi sării de sodiu a acidului monocloracetic (proaspăt preparat) asupra celulozei este perfecţionat prin introducerea măcinării prealabile a celulozei în tambur. Particulele de celuloză trebuie să treacă printr-o sită de peste 40 ochiuri (majoritatea lor trece printr-o sită cu 100 ochiuri) şi au o greutate volumetrică de cel mult 80 kg/m³.

Procesul continuu de obţinere a carboximetilcelulozei include amestecarea continuă a masei de celuloză cu afînarea ei şi concomitent deplasarea ei în direcţie orizontală.

Dimensiunile particulelor de celuloză afînată sînt cele indicate mai sus. Prelucrarea cu soluţie de NaOH şi acţiunea agentului de esterificare se realizează în timpul afînării şi deplasării masei afînate. În acest procedeu de obţinere a carbocimetilcelulozei se utilizează soluţii de NaOH şi agent de esterificare de cel puţin 50 % concentraţie.

05-4-015

NOI AGENŢI ÎMPOTRIVA ÎMBĂTRÎNIRII CAUCIUCULUI Doi agenţi noi, contra deteriorării cauciucului, cauzate de ozon, au fost puse în comerţ. Aceştia sînt prevăzuţi pentru a fi folosiţi în special pentru copolimeri stiren-butadien, dar şi pentru alţi elastomeri. Primul, denumit Tenamene 30 este din punct de vedere chimic *N,N'*-di-2-octil-*p*-fenilendiamină, iar secundul, Tenamene 31, *N,N'*-di-3-(5 metilheptil)-*p*-fenilendiamină.

Ambele produse au şi un fect de accelerare a vulcanizării din care motiv, în caz de nevoie, se va adăuga la compoziţii de cauciuc un retardant.

05—4—016

UN NOU ELASTOMER PE BAZĂ DE FLUOR Prin copolimerizarea fluorurei de viniliden cu hexafluor propilenă s-a obţinut un nou cauciuc sintetic, sub forma de macromolecule liniare. Acest cauciuc sintetic, denumit Viton A, conţine circa 65 % fluor şi are o greutate moleculară de aproximativ 60 000.

Avînd în vedere că vitezele de polimerizare a celor doi monometri sînt destul de diferite, polimerizarea trebuie să fie strict supravegheată în vederea obţinerii unui produs uniform.

Vitonul A poate fi vulcanizat fie cu ajutorul poliaminelor, fie prin folosirea peroxizilor, fie prin acţiunea radiaţiilor de mare energie. Toate trei metodele dau rezultate satisfăcătoare, însă se deosebesc între ele în anumite privinţe. Metoda cu poliamine este cea mai potrivită pentru uz general, deoarece este uşor de executat. Metoda cu peroxizii dă rezultatele cele mai bune în privinţa rezistenţei la agenţi chimici corosivi, iar prin vulcanizare cu ajutorul razelor β se obţine un cauciuc de elasticitate bună şi cu cea mai bună rezistenţă la deformare remanentă. La vulcanizare cu peroxizi şi cu raze β se obţin produse de culoare deschisă, pe cînd poliminele dau un cauciuc colorat. Vulcanizarea are loc la circa 205°C, timp de pînă la 16 ore. Noul cauciuc sintetic ţinut timp de 100 zile la 205°C nu pierde decît 10 — 20 % din elasticitate şi alungire, iar la 315 ... 370°C alungirea scade mai mult însă eprubetele îşi păstrează forma, nu se aprind şi nu se carbonizează. Viton A rezistă foarte bine la lubrifianţi, combustibili şi compuşi similari şi nu se umflă în contact cu aceştia. Rrezistenţa la ozon şi la intemperii este de asemenea satisfăcătoare.

05—4—017

RĂŞINĂ FORMALDEHIDICĂ STABILĂ S-a reuşit obţinerea unui polimer stabil al formaldehidei de catenă liniară şi avînd o structură cristalină.

Noua răşină se obţine prin introducerea formaldehidei gazoase într-un mediu de reacţie format din hidrocarburi $C_3 - C_{10}$, cu sau fără catalizator. la temperatură joasă şi la presiunea ordinară. Procedeul este continuu.

Constantele fizice ale răşinii sînt avantajoase şi fabricaţia într-o instalaţie pilot a fost începută.

05—4—018

O NOUĂ MASĂ PLASTICĂ O nouă masă plastică a fost sintetizată, care a fost denumită penton şi care este din punct de vedere chimic un polieter clorurat, avînd următoarea structură chimică :

$$\left[-CH_2- \underset{\displaystyle CH_2Cl}{\overset{\displaystyle CH_2Cl}{\underset{|}{\overset{|}{CH_2O}}}} - \right]_n$$

Acest produs este termoplastic şi are o stabilitate dimensională şi rezistenţă chimică bună, precum şi proprietăţi electrice excelente.

05—4—019

DERIVAŢII CAPROLACTAMEI S-au obţinut compuşi caprolactamici substituiţi din crezolixilenoli micşti şi ieftini care pot servi ca produse intermediare pentru poliuretane. Aceste lactame se obţin cu randamente mari, prin transformarea amestecului de fenoli în ciclohexanoli care se oxidează apoi cu ajutorul acidului peracetic în ciclohexanonii respectivi substituiţi. Folosirea acestor compuşi deschide perspective interesante în sinteza compuşilor poliuretanici.

05—4—020

POLIETILENTEREFTALAŢI CU UN GRAD ÎNALT DE POLIMERIZARE La fabricarea polietilentereftalaţilor, în special cînd se întrebuinţează bis-hidroxietil tereftalat ca materie primă, se obţin rezultate favorabile, dacă se foloseşte drept catalizator un compus al stibiului, solubil în amestecul de reacţie. Acest compus poate fi o sare, sau o sare dublă a stibiului cu un acid. al cărui constantă de disociere este $< 10^1$ la 25°C, adică acetat de stibiu. Din acest catalizator se întrebuinţează astfel de cantităţi, încît cantitatea de stibiu rămasă în produs finit să nu depăşească 0,05 % Sb. Dacă se întrebuinţează drept materie primă un glicol şi un ester al acidului tereftalic, atunci se va întrebuinţa pe lîngă compusul de stibiu un catalizator de reesterificare, ca de exemplu oxid de calciu, sau acetat de zinc.

În prezenţa catalizatorului de stibiu nu are loc degradarea poliesterului şi nu se formează compuşi de culoare galbenă.

05-4-021

ORTOTITANAT DE TETRABUTIL Pelicule de ortotitanat de tetrabutil. Ti $(OC_4H_9)_4$ se usucă repede la temperatura camerii, în prezenţa umidităţii. Vopsele. care constau din 2 părţi ortotitanat de tetrabutil 0,2 p dintr-o răşină gliptal, 0.2 p bronz de aluminiu şi 1,75 p white spirit, se usucă în 15 minute, dacă se aplică încă un strat de vopsea. Dacă obiectul vopsit, după ce a stat 15 minute la temperatura camerii, se încălzeşte la 200°C timp de o oră, rezultă o peliculă tare, netedă şi aderentă care rezistă la încălzire pînă la 550°C, timp de aproximativ 1 000 ore. La încălzire la 750 . . 800°C timp de cîteva ore pelicula formată se deteriorează.

05-4-022

UN NOU MONOMER ACRILIC A fost preparat într-o instalaţie pilot metacrilatul de dimetilamino-etil, care conţine drept inhibitor, 0,25 % *N,N* — difenil-*p*-fenilendiamină. Acest monomer poate fi polimerizat cu catalizatori pe bază de compuşi azotici, ca de exemplu azo-izo-butironitril, sau în urma acţiunii razelor

ultraviolete. În cazul cînd grupa amino a fost neutralizată cu un acid, polimerizarea poate să aibă loc în mediu acid, cu un catalizator peroxidic.

Se propune utilizarea polimerului în industria textilă, hîrtie şi de pielărie şi ca aditiv pentru lubrifianţi, ca agent antistatic pentru fibre sintetice, etc. Copolimerii metacrilatului de dimetilamino-etil cu butadienă sînt cauciucuri sintetice, care rezistă la uleiuri minerale, care pot îmbunătăţi adesiunea cordului nylon sau de viscoză pentru anvelope de cauciuc. Monomerul poate fi folosit de asemenea la obţinerea schimbătorilor de ioni, a agenţilor de precipitare cationactive, etc.

05—4—023

PROGRESE ÎN SINTEZA POLIETILENEI LA PRESIUNI JOASE S-a obţinut polietilena la presiuni joase prin folosirea catalizatorilor de nichel-cărbune activat şi de oxid de molibden-alumină. Polietilena astfel obţinută are proprietăţi avantajoase. Catalizatorii au o activitate redusă în stare oxidată şi trebuie să fie activaţi prin reducere parţială cu hidrogen. Catalizatorul devenit inactiv se calcinează la aer la 490°C şi apoi se tratează din nou cu hidrogen. Polietilena obţinută cu ajutorul unui catalizator nichel-cărbune este mai moale şi mai flexibilă decît cea preparată cu catalizatorul de oxid de molibden-alumină şi are o structură mai ramificată. Polimerul obţinut cu oxid de molibden-alumină are o structură cristalină mai pronunţată, o greutate specifică mai mare, şi este mai rezistentă. Polietilena obţinută cu ambii catalizatori este mai rezistentă decît polietilena preparată la presiune înaltă. Temperatura polimerizării are influenţă în cea mai mare măsură asupra proprietăţii produsului rezultat. Folosirea temperaturii înalte este avantajoasă.

Hidrurile şi hidrurile mixte ale metalelor alcaline şi alcalino teroase, ca de exemplu hidrura de sodiu, hidrura de calciu, hidrura de litiu — aluminiu pot servi ca activatori (promotori) ai catalizatorilor. Activatorul are trei funcţiuni şi anume: reduce catalizatorul proaspăt şi epuizat, elimină inhibitorii din sistem şi ia direct parte în procedeul catalitic.

La polimerizarea etilenei cu oxid de molibden-alumină, activat cu hidrură de calciu, fără solvent, randamentul polietilenei pe gram catalizator a crescut de 30 de ori faţă de şarjele unde s-a lucrat fără activator.

S-a examinat de asemenea acţiunea compuşilor organometalici, ca de exemplu a butil-litiului şi a compuşilor de titan. Iniţierea reacţiei are loc în centrele active ale catalizatorului solid. Aceste centre conţin compuşi organo-metalici care eliberează, fie radicali liberi, fie ioni. Creşterea polimerizatului are loc pe suprafaţa fazei solide. Cercetările au arătat că suprafaţa are un rol foarte important în reacţia de polimerizare. Din cauza că etilena se fixează prin chimisorbţie pe aceste suprafeţe, nu este nevoie de presiune înaltă. Suprafaţa serveşte ca o sursă de etilenă concentrată, chiar atunci cînd presiunea de etilenă este redusă. Olefina adsorbită formează un ion-radical. Molecule de olefină se adsorb pe suprafaţă, pe cînd polimerul rezultat se desorbă. Prin fixarea radicalului pe suprafaţa catalizatorului, ramificarea polimerului este impedicată.

05—4—024

Biochimie şi medicamente

OBŢINEREA FERMENTATIVĂ A LISINEI Lisina este un aminoacid de importanţă vitală în nutriţia umană şi animală. Acest aminoacid a fost obţinut pînă în prezent, fie prin hidroliza sîngelui uscat, fie prin sinteză. Recent a fost elaborată o metodă microbiologică, brevetată, care lucrează în două etape. În prima etapă se obţine într-un mediu de glicerină, extract de porumb, săruri şi apă, cu ajutorul unei mutante a microorganismului Escherichia Coli, acid diaminopimelic, iar în a doua etapă se adaugă în vasul de fermentare o cultură de Aerobacter aerogenes şi apoi toluen. Toluenul adăugat distruge acest microorganism şi eliberează din celula lor enzimul diaminopimelic-acid-decarboxilază, care formează lisina, prin decarboxilarea acestui acid. Lisina se obţine ca monoclorhidrat al izomerul optic L sub formă de cristale incolore, avînd o puritate de 98%.

Lisina poate fi folosită pentru scopuri dietetice la copii şi la persoane mai în vîrstă, precum şi ca adaos la alimente sărace în acest amino acid.

05—4—035

IZOLAREA HORMONULUI DE CREŞTERE Hormonul de creştere, denumit somatotropină, a fost izolat recent din hipofiza de om şi de maimuţă. Hormonul uman şi cel de la maimuţă sînt asemănători, avînd greutăţi moleculare de 27 000 şi conţinînd 240 radicali de aminoacizi, înşiraţi într-o catenă liniară. Spre deosebire de aceştia, hormonul de creştere de la vite are o greutate moleculară de 46 000, conţinînd 400 radicali de aminoacizi, care formează o catenă ramificată, avînd forma unui Y. Dintre cele trei grupe terminale două sînt grupe $-NH_2$, iar una o grupă carboxilică. Hormonul de la vite stimulează creşterea la şobolani, dar nu la om, probabil din cauza că organismul şobolanului este capabil să degradeze acest hormon, eliberînd miezul activ, care este comun în cele trei cazuri.

Actualmente se cercetează, dacă şi în ce măsură sînt identice somatotropinele de la om şi de la maimuţă şi dacă s-ar putea obţine din hormonul de creştere de la vite, care este uşor accesibil, hormonul uman.

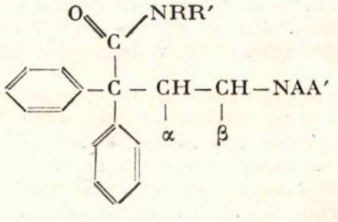
Se crede că hormonul de creştere va avea un rol important la tratamentul iregularităţilor de creştere şi la unele boli metabolitice, cum este de exemplu cancerul.

05-5-036

SUBSTANŢE CHIMICE CONTRA POLIOMIELITEI S-a observat că o serie de compuşi analogi ai aminoacizilor şi derivaţi ai aminoacizilor inhibează în culturi de ţesuturi propagarea serului de poliomielită. Acest efect îl au derivaţii ftalimido-aldehid-semicarbazonici, tiosemicarbamidici şi mercapto, sau amino-as-triazinici ai aminoacizilor.

05-5-037

NOI COMPUŞI ANALGETICI A fost sintetizat un număr de peste 100 amide bazice, avînd formula generală:



unde α şi β înseamnă un atom de hidrogen sau o grupă metilică, NAA' o grupă aminică terţiară şi CONRR' o grupă amidică secundară sau terţiară.

Încercările preliminare cu unul dintre aceşti compuşi au arătat că acesta depăşeşte de trei ori efectul morfinei, fără a avea efecte secundare la administrarea subcutană.

05-5-038

COMPUŞI SIMILARI AI SEROTONINEI Compuşi similari ai serotoninei (5 — hidroxitriptamină) au fost obţinuţi prin rearanjamentul Hofmann al amidelor sintetizate prin adiţia acrilamidei, sau a metacrilamidei la compuşi benzimidazolici. S-au obţinut 1-β-aminoetil — şi 1-β-aminopropil benzimidazoli. Unii dintre aceşti compuşi măresc tensiunea arterială şi contracţiunea muşchilor netezi, în mod similar cu serotonină; alţii însă au un efect contrar. Se pare că aceşti derivaţi benzimidazolici au un efect asupra sistemului nervos central.

05-5-039

UN NOU HORMON ANTIARTRITIC A fost sintetizat un nou hormon antiartritic care este de 12 —18 ori mai eficace decît cortizona şi hidrocortizona. Acest compus, denumit medrol, este din punct de vedere chimic 6 - metil - δ - 1 - hidrocortizonă şi nu are efectele secundare neplăcute ale cortizonei, ca de exemplu retenţia sărurilor şi a apei în organism. Medrolul este în curs de experimentare clinică şi se obţine prin combinarea unor reactii chimice cu o oxidare microbiologică.

05-5-040

Agrochimie

HERBICID NOU Noul herbicid selectiv etil-*N*, *N*-di-*n*-propiltiol carbamat, distruge fără excepţie buruienile ierboase şi multe buruieni de altă natură, fiind nevătămător faţă de plante de cultură, de exemplu porumb, alfalfa, roşii, sfeclă de zahăr, morcovi, etc. Încercări practice cu acest herbicid sînt în curs.

05-7-009

STUDIUL MATURĂRII RAPIDE A SUPERFOSFAŢILOR ÎNTR-O INSTALAŢIE EXPERIMENTALĂ Experienţele s-au efectuat cu superfosfat, obţinut într-o cameră cu acţiune periodică, prin descompunerea fosforitului de Florida cu H_2SO_4 de 55%, luat în proporţie de 1,81 kg H_2SO_4 la 1 kg P_2O_5.

După maturarea în cameră, superfosfatul era trimis în mod continuu într-un uscător rotativ cu lungimea de 1,8 m şi diametrul interior de 325 mm, prin care se trecea aer încălzit pînă la 205...615°C. Descompunerea maximă avea loc la o umiditate relativ mare a produsului. La mărirea gradului de uscare, descompunerea scădea dar conţinutul de P_2O_5 asimilabil creştea pînă la atingerea unei valori constante.

Odată cu creşterea descompunerii, conţinutul de acid liber scădea. S-a studiat influenţa temperaturii aerului utilizat pentru uscare, asupra compoziţiei produsului. Pentru o umiditate dată a produsului, productivitatea uscătorului este proporţională cu temperatura aerului.

Alegerea condiţiilor optime de fabricaţie este determinată de economicitatea comparării costului mai redus al fabricaţiei la temperaturi mai înalte ale aerului şi un randament mai bun al descompunerii fosforitului de Florida la temperaturi mai puţin înalte ale aerului.

05-7-010

Probleme diverse

PIELE PENTRU SCOPURI TEHNICE Piele impregnată cu un latex de chemigum are o durată de funcţionare de 4—5 ori mai lungă, în condiţii grele, decît pielea netratată. Acest tratament este indicat în special pentru curele şi etanşări.

05-6-018

SUDAREA GRAFITULUI Grafitul poate fi sudat prin încălzire sub presiune, care împiedică sublimarea. Noua metodă permite obţinerea foilor, plăcilor, sau pieselor de grafit, avînd o structură cristalină îmbunătăţită, care pot fi întrebuinţate în industria nucleară.

05-6-019

PASTĂ DE GRAFIT CA AGENT DE ETANŞARE Problema etanşeităţii băilor de electroliză, pentru galvanizări, era de o importanţă covîrşitoare, nu atît pentru pierderile electroliţilor, cît pentru securitatea muncii în uzine. Din cauza neetanşeităţii instalaţiilor, electrolitul se prelingea pe instalatii şi pe podele, unde, după evaporare, lasă un depozit de cianură, care periclitează sănătatea celor ce lucrează acolo. Toate încercările făcute cu diferite chituri, nu au dat rezultate satisfăcătoare în această problemă.

În ultimul timp însă, s-a încercat o pastă de grafit semicoloidal, dispersat în petrol lampant, cunoscută sub numele de „dispersie dag nr. 204" care a dat rezultate bune. Avînd un caracter lubrifiant şi necorosiv, această dispersie permite montarea şi demontarea mai uşoară a instalaţiilor: ea prezintă şi avantajul de a fi inertă din punct de vedere chimic, faţă de acizi sau alcooli. 05-6-020

CONSFĂTUIREA SECŢIEI DE CHIMIE ŞI INDUSTRIE ALIMENTARĂ A FILIALEI REGIONALE A.S.I.T. TIMIŞOARA

În zilele de 25—26 ianuarie 1957 a avut loc la Timişoara o consfătuire organizată de Secţia chimie şi industrie alimentară a Filialei regionale A. S. I. T..

Numărul mare de referate prezentate în cadrul acestei consfătuiri a cuprins o serie de probleme deosebit de importante din cele două sectoare şi a înfăţişat rezultatele unor studii îndelungate ca şi experienţa unor întreprinderi chimice sau de industrie alimentară din regiune în soluţionarea cîtorva probleme principale ale producţiei.

Referatele prezentate în sectorul chimie, din care citäm: *„Triazinele simetrice simple şi trimerizarea nitrililor"* (prof. Gh. Ostroghovici); *„Oxidarea catalitică a toluenului în faza de vapori"* (prof. L. S. Sauciuc); *„Contribuţii tehnologice la executarea unor procese de topire alcalină"* (prof. dr. Reichel, ing. Secoşan şi ing. Henţiu); *„Obţinerea lactatului de sodiu din lactat de calciu"* (dr. E. Kimmel, ing. Duduţă); *„Inovaţie aplicată la demetilizarea formolului la Distileria chimică de Lemn din Reşiţa"* (ing. Gh. Viorel); *„Emailarea"* (ing. E. Muci); *„Contribuţii la asimilarea de produse noi"* (ing. I. Toma, ing. N. Krispin); *„Obţinerea carbonatului de calciu precipitat de calitate superioară"* (dr. E. Kimmel, ing. M. Tilică); *„Studiu asupra întrebuinţării unei substanţe de protecţie împotriva atacului acidului clorhidric asupra ţevilor de evaporaţie în cazul curăţirii acestora"* (ing. N. David); *„Analiza rapidă a amestecurilor de butanol acetonă, etanol şi apă"* (dr. Fr. Zimmermann) — s-au remarcat prin varietatea problemelor abordate şi prin concluziile originale şi soluţiile practice pe care le oferă.

La încheierea dezbaterilor, participanţii la consfătuire au întocmit o rezoluţie în care se recomandă — printre altele — o activitate mărită a Secţiei chimie şi industrie alimentară a filialei regionale A. S. I. T. — Timişoara, în toate ramurile ştiinţei şi tehnicii, intensificarea colaborării între tehnicienii şi inginerii institutelor de cercetare şi de proiectare şi cei din producţie, în vederea introducerii tehnicii noi, înlocuirii produslor importate prin produse fabricate în ţară, mecanizării procedeelor tehnologice etc.; înfiinţarea unei comisii pentru îngrăşăminte chimice, intensificarea colaborării între specialiştii din ramura chimiei şi cei din ramura industriei alimentare; strîngerea legăturii cu asociaţiile tehnico-inginereşti din U.R.S.S. şi ţările de democraţie populară.

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Romînia, una din cele mai bogate ţări în mineralele utile

Recentele cercetări geologice au dus la descoperirea unor importante zăcăminte de petrol, cărbuni, sare, gips, minereuri radioactive, care constituie materii prime de bază pentru dezvoltarea unei puternice industrii chimice şi metalurgice precum şi pentru obţinerea în condiţii economice a energiei necesare acestei industrializări.

Prin descoperirile recente a unor zăcăminte de minereuri radioactive, ţara noastră se situează printre cele mai bogate ţări în minereuri de acest fel din Europa. Valorificarea acestor zăcăminte deschide oamenilor de ştiinţă, cercetătorilor şi tehnicienilor noştri pespectivele unor valoroase contribuţii la dezvoltarea utilizărilor paşnice ale energiei atomice.

Zăcămintele de petrol descoperite de curînd în Oltenia, în regiunea Piteşti şi în Moldova, au permis triplarea producţiei de ţiţei în comparaţie cu anul 1944 şi constituie premisele dezvoltării unei puternice industrii petrochimice.

În ceea ce priveşte zăcămintele de cărbuni, rezervele descoperite în ultimii ani sînt de ordinul sutelor de milioane de tone, unele din ele, cum este cel de la Rovinari, fiind chiar la suprafaţă.

În Dobrogea s-au găsit bogate zăcăminte de minerale utile: astfel în preajma localităţii Iulia, s-a descoperit un zăcămînt de minereuri de fier de circa 6—7 milioane tone, iar pe malul lacului Ovidiu, lîngă localitatea Palaşul Mare, s au descoperit zăcăminte de minereuri de fier şi mai bogate, a căror rezerve sînt de ordinul sutelor de milioane de tone.

Tot în Dobrogea s-au găsit zăcăminte de sulfat de bariu precum şi sulfuri complexe conţinînd zinc şi plumb. Asemenea sulfuri complexe s-au descoperit şi în regiunea vulcanică cuprinsă între bazinul Vatra-Dornei şi Tuşnad.

În munţii Sebeşului precum şi la Ciungani, Căzăneşti şi Răzoarele s-au descoperit importante rezerve de roce cu mangan şi fier.

De asemenea, în unele regiuni s-au găsit minerale bogate în titan, uraniu, ceriu thoriu, molibden, fosfor.

În ceea ce priveşte zăcămintele de sare, materie primă de bază în industria clorului şi a sodei, sondajele făcute la Slătioarele, Mercheasa, Cacica şi în alte părţi, au dus la descoperirea unor noi rezerve de sare de ordinul miliardelor de tone, iar zăcămintele de gips şi de anhidrit ce constituie o materie primă pentru industria acidului sulfuric au fost descoperite în rezerve de zeci de milioane de tone la Măneciu-Ungureni, la Corbi — Stăneşti precum şi în alte regiuni.

În munţii Sebeşului s-au identificat rezerve de multe zeci de milioane de tone de roci purtătoare de nichel şi magneziu, iar în alte regiuni ale ţării au fost găsite, de asemenea, în cantităţi de zeci de milioane de tone roci cu largi utilizări industriale, ca bentonitele. diatomitele, dolomitele, calcarele, marnele precum şi argile refractare.

Toate aceste bogăţii ale subsolului ţării noastre vor permite un ritm şi mai viu de dezvoltare al întregii industrii în general şi al industriei chimice în special.

* * *

Ştiri din U.R.S.S.

Cercetările efectuate în ultimul timp de M. Klinovski şi G. Keller. cu privire la utilizarea antibioticelor în agricultură, au dus la o serie de concluzii importante din punct de vedere economic, în sensul că acestea s-au dovedit un mijloc eficace în combaterea bolilor plantelor. Astfel s-a constatat că prin tratarea seminţelor de fasole cu soluţii de penicilină (300 unităţi) şi streptomicină (80 unităţi) timp de două ore, se distruge bacteria *Pseudomonas phaseolicola* care cauzează importante scăderi de recolte În ceea ce priveşte folosirea filtratelor culturilor de penicilină în combaterea tăciunelui acoperit al grîului, acestea sînt tot atît de eficace ca şi preparatele organomercurice.

Întrucît în cursul cercetărilor s-a constatat că unele antibiotice au o acţiune dăunătoare asupra culturilor, s-au căutat produse de biosinteză cu eficacitate antibiotică mare dublată de o acţiune fito toxică foarte redusă. Din această categorie fac parte gliotoxina şi viridina, eniatina, grizeofulvina, frecventina, antimicina precum şi actidiona; aceasta din urmă se obţine ca produs secundar în procesul de fabricare a streptomicinei şi este folosită cu succes în combaterea unor boli ale plantelor provocate de *Coccomyces hiemalis Fusarium nivale* ş. a. În proportie de 2 : 1 000 000 actidiona înlocuieşte cu succes fungicidele pe bază de cupru şi sulf. De altfel fungicidele de sinteză au început să fie depăşite în eficacitate de preparatele obţinute prin biosinteză: astfel filtratele culturilor de streptomicină sînt mai eficace în combaterea făinării mărului, decît fungicidele pe bază de sulf.

Cercetătorii sovietici au stabilit, de asemenea că unele antibiotice exercită asupra plantelor şi o acţiune stimulatoare. Antibioticele pot fi absorbite de către plante, menţinîndu-se activitatea în ţesuturi. De asemenea, cercetătorii au dovedit că antibioticele pot fi folosite şi pentru sterilizarea solului precum şi ca mijloc de combatere a insectelor astfel încît domeniul iniţial de utilizare al acestora în terapeutica umană tinde să se extindă considerabil prin folosirea lor în agricultură.

* * *

Folosirea apei calde ca mijloc de răcire

Inginerii ucrainieni au proiectat dispozitive de răcire a agregatelor din industria metalurgică care funcţionează cu apă caldă ca agent de răcire. Prin preluarea căldurii de la cuptoare apa trece în stare de vapori care sînt folisiţi în circuit închis în scopuri tehnologice şi la încălzitul încăperilor. Prin vaporizare apa preluînd o cantitate mult mai mare de căldură decît atunci cînd preluarea căldurii are loc în interiorul fazei lichide, se realizează o mare economie de apă, în paralel cu valorificarea complexă a căldurii.

În cursul anului trecut s-au obţinut astfel, prin valorificarea deşeurilor calorice, peste 1 000 000 tone aburi, economisindu-se peste 150 000 tone combustibil.

* * *

Folosirea antibioticelor în zootehnie

Dezvoltarea rapidă a industriei de antibiotice în U.R.S.S a permis extinderea utilizării lor în combaterea bolilor microbiene, de la om ,la păsări şi animale.

Întrebuinţarea antibioticelor la animale arată că prin folosorirea lor se poate scurta de 2—3 ori perioada de vindecare, salvînd dintre animalele bolnave un număr de 1,5—2 ori mai mare decît prin utilizarea altor medicamente (de exemplu în cazurile de endometrită mastită etc.).

Teramicina, levomicetina şi aureomicina dau rezultate foarte bune în afecţiunile tubului digestiv, iar folosirea streptomicinei şi aureomicinei la animalele cornute mici în cazuri de dezinterie şi a penicilinei în bolile de plămîni, în infecţii anaerobe şi în septicemii hemoragice au dat rezultate excelente.

La porci, erizipelul se vindecă cu penicilină iar afecţiunile tubului digestiv cu biomicină şi sentomicină.

Aureomicina dă bune rezultate în tratamentele laringotraheitei şi al holerei la găini.

Utilizarea antibioticelor s-a extins în U.R.S.S. şi în tratamentul maladiilor animalelor sălbatice vînate pentru blană, ale păsărilor sălbatice, precum şi ale albinelor şi ale viermilor de mătase.

Nu mai puţin interesante sînt datele obţinute în U.R.S.S. cu privire la utilizarea antibioticelor ca stimulatoare de creştere în greutate a păsărilor şi animalelor. Astfel dintr-un lot de 10 000 pui de găină la care s-au administrat timp de o lună de două ori pe zi antibiotice şi hrană. mărindu-se doza în fiecare decadă, au putut fi crescuţi circa 84% în timp ce fără antibiotice, numărul puilor care se dezvoltă variază între numai 13 şi 16%.

La animalele cornute mari se observă o creştere continuă în greutate prin adaosul de antibiotice în hrană.

Masa de micelii rezultată din industria de antibiotice adăugată în hrana găinilor

care se ouă, le mărește pofta de mâncare și scade numărul cazurilor de îmbolnăvire a căilor respiratorii la aceste păsări.

În hrana porcilor, adaosul de micelii dă de asemenea rezultate foarte bune atît în evitarea îmbolnăvirlor, cît și în îngrășarea lor mai rapidă. Pentru mărirea conținutului existent de vitamina B 12 din micelii, acestora li se adaugă mici cantități de săruri de cobalt care au un efect final deosebit de pozitiv în dezvoltarea animalelor.

Adaosul de antibiotice în hrana animalelor a luat o mare extindere înU.R.S.S. atît pentru prevenirea îmbolnăvirilor cît și pentru creșterea în greutate rapidă a lor, ceea ce duce în final la un spor de carne.

***

Indici de consum pentru instalații noi

O instalație pentru fabricarea rășinilor fenolice cu o capacitate de producție de 9 t/8 ore, din care 3 t rășini de turnare și 12 t praf de presare cu un conținut de circa 50 % rumeguș de lemn, costă aproximativ 160 000 dolari, neincluzîndu-se în această sumă costul clădirilor sau al terenului afectat. Consumurile specifice de fabricație sînt următoarele :

a) pentru rășini de turnare :

fenol	0,820
formaldehidă (37 %)	0,915
hidroxid de sodiu	0,0038
acid lactic	0,0076

b) pentru pulberi de presare :

fenol	0,408
formaldehidă (37 %)	0,456
rumeguș de lemn	0,500
hexametilentetramină	0,029
adaosuri (coloranți)	0,016

***

Într-o instalație pentru fabricarea superfosfatului cu o capacitate de producție anuală de circa 110 000 t, calculată la un conținut de 16 % P_2O_5, consumurile specifice sînt următoarele :

fosfați naturali	0,6
acid sulfuric (98 %)	0,36
kWh per tonă	50

Costul unei instalații de o asemenea capacitate este apreciat la 800 000 dolari în care nu se include costul unei instalații de acid sulfuric sau al terenului afectat industriei. Investiția menționată se defalcă pe secții de fabricație, după cum urmează :

instalații de măcinare a fosfaților	60 000
instalații de diluare a acidului	30 000
instalații de amestec între reactanți	20 000
camere de depozitare	15 000
Utilaje pentru transportul și depozitarea materialelor	400 000
instalația de măcinare și ambalare a superfosfatului în saci	50 000
construcții și instalații auxiliare	225 000

Evoluția producției de îngrășăminte azotoase

În tabela de mai jos se indică producția anuală de îngrășăminte azotoase anul de producție fiind considerat între 1 iulie și 30 iunie.

Tara	1953—1954	1954—1955	1955—1956
Austria	112 500	110 300	115 000
Belgia	210 375	245 107	274000
R. Cehoslovacă	35 000	35 000	35 000
Finlanda	16 544	16 450	17 000
Franța	285 700	413 950	480 000
R.D. Germană	290 000	290 000	290 000
R. F. Germană	645 300	675 000	675 000
R.P. Ungară	12 000	12 000	54 000
Islanda	565	6 000	6000
Italia	262 477	303 500	325 000
Olanda	260 000	290 000	305 000
Norvegia	187 800	194 600	200 000
R.P. Polonă	127 000	127 000	230 000
Portugalia	12 452	12 452	12 452
Spania	32 600	48 000	48 000
Suedia	27 489	29 612	35 323
Elveția	11 000	12 000	13 000
Anglia	315 000	307 000	306 000
R.P.F. Jugoslavia	2 965	2 865	2 865
Canada	180 500	200 000	200 000
Mexic	14 345	14 430	15 000
S.U.A.	1 507 000	1 651 000	1 750000
Argentina	2 323	2 323	2 323
Brazilia	3 500	3 500	3 500
Ecuator	18	18	18
Chile	252 946	257 236	257 236
Peru	42 786	44 528	47 424
Turcia	889	1 260	1 260
India	66 248	83 115	88 475
Filipine	6 000	10 000	10 000
Japonia	592 258	613 406	651 000
Asia continentală	680 689	711 643	768 465
Africa	21 000	33 800	33 800
din care :			
Egiptul	21 700	24 800	24 800
Australia	15 213	16 653	17 070

Repartiția îngrășămintelor azotoase pe sortimente este următoarea, exprimată în % din producția mondială :

Sulfat de amoniu	33 %	Azotat de sodiu	5 %
Fosfat de amoniu	1 %	Alte îngrășăminte azotoase solide	8 %
Azotat de amoniu	25 %	Îngrășăminte azotoase sub formă lichidă	15 %
Azotat de calciu	6 %	Combinații organice cu azot	1 %
Cianamidă	5 %		

***

Evoluția producției de îngrășăminte potasice

În tabela de mai jos se indică producția anuală de îngrășăminte potasice în tone K_2O, anul de producție fiind considerat între 1 iulie și 30 iunie.

Tara	1953—1954	1954—1955	1955—1956
Franța	952 100	1 115 700	1 115 700
R.D. Germană	1 500 000	1 500 000	1 500 000
R.F. Germană	1 450 500	1 600 000	1 600 000
Italia	3 609	4 000	5 000
Olanda	800	800	800
Norvegia	10 116	11 725	29 220
Spania	209 600	264 000	264 000
Suedia	1 116	512	3300
S.U.A.	1 600 000	1 618 000	1 650 000
Chile	482	481	481
Porto Rico	284	327	327
Ecuador	29	30	30
Peru	4 410	4 575	4 800
India	132	160	175

Evoluţia producţiei de îngrăşăminte fosfatice

În tabela de mai jos se indică producţia anuală de îngrăşăminte fosfatice, în tone P_2O_5 anul de producţie fiind considerat între 1 iulie şi 30 iunie.

Ţara	1953 — 1954	1954 — 1955	1955 — 1956
Austria	—	6 300	12 000
Belgia	243 631	283 806	305 708
R. Cehoslovacă	56 000	56 000	56 000
Danemarca	81 000	81 000	81 000
Finlanda . .	55 838	55 000	66 000
Franţa . . .	584 365	661 200	661 200
R.D. Germană	26 000	26 000	26 000
R.F. Germană	427 700	465 000	445 000
Grecia	29 049	35 262	50 000
R.P. Ungară	4 000	4 000	4 000
Irlanda	29 387	29 000	29 000
Italia	399 207	423 500	425 000
Luxemburg	76 968	105 000	105 000
Olanda	141 600	153 300	148 300
Norvegia	29 174	27 003	37 200
R.P. Polonă	50 000	50 000	80 000
Portugalia	66 484	66 484	66 484
Spania	224 000	272 000	272 000
Suedia	106 171	114 633	117 360
Elveţia	7 300	7 000	7 000
Anglia	333 600	326 200	343 000
R.P.F. Jugoslavia	12 800	12 800	12 800
Canada	112 000	112 000	112 000
Cuba	6 000	6 000	6 000
Mexic	14 710	15 450	18 000
S.U.A.	2 168 000	2 156 000	2 147 000
Havai	2 400	2 400	2 400
Porto Rico	985	1 182	1 182
Argentina	4 822	4 822	4 822
Brazilia	13 500	13 500	13 500
Chile	20 748	22 907	22 907
Ecuador	68	85	85
Peru	29 772	30 823	32 000
Uruguai	1 000	1 000	1 000
Izrael	7 800	9 000	20 000
Turcia	6 428	13 600	20 000
Burma	100	100	100
India	13 669	15 435	18 000
Japonia	266 382	301 761	367 950
Coreea de sud	285	292	675
Taivan	17 214	15 176	16 800
Algeria	20 223	19 680	20 000
Kenia	750	800	1 100
Egipt	10 710	15 000	15 000
Marocul francez	17 100	17 100	17 100
Tunisia	13 000	13 000	13 000
Statele din Africa de sud	112 400	112 400	112 400
Australia	395 898	421 740	423 500
Noua Zeelandă	149 511	192 062	194 062

Repartiţia îngrăşămintelor fosfatice pe sortimente este următoarea, exprimată n % din producţia mondială :

Produse	1953 %	1954 %	1955 %
Superfosfat	62	65	63
Superfosfat dublu .	9	9	9
Sguri Thomas . .	13	13	14
Fosfat de amoniu	4	4	4
Alte forme de îngrăşăminte fosfatice	10	9	10

Costul manoperii în industria chimică

Statistici recent efectuate în străinătate cu privire la costul manoperii în industria chimică au dovedit că aceasta depinde nu numai de natura produsului sau al procedeului ales, ci în foarte mare măsură de capacitatea de producţie a instalaţiei, mărimea liniei tehnologice şi gradul de mecanizare şi automatizare al instalaţiei, hotărînd în ultimă anailză costul manoperii.

De aceea, în afara unor indici ce diferă după natura produsului, pe instalaţii moderne de capacitate mijlocie, s-au calculat şi alţi indici, după criterii diferite.

Astfel, în procesele de fabricaţie care decurg în fază lichidă sau gazoasă, manopera reprezintă numai 5 — 10 % din cheltuielile de fabricaţie, în timp ce la procesele în care intervin operaţii în fază solidă, cu un mare număr de manipulări, salariile pot fi de la 15 — 20 %.

Un alt criteriu este acela al valorii investite ; în acest sens s-a constatat că la instalaţiile existente, pentru fiecare 25 000 dolari, investiţie existentă este necesar un salariat. În ceea ce priveşte instalaţiile noi, deoarece procedeele sînt mult mai perfecţionate prin automatizări, iar pe de altă parte acestea sînt costisitoare în investiţii, este nevoie de un salariat pentru fiecare 40 000 dolari investiţi.

Manopera necesară în om-ore pe tonă de produs pentru principalele produse chimice este următoarea :

Acid acetic din acetilenă-carbid	29
Acid clorhidric sintetic	3,2
Acid crlorhidric din sare şi acid sulfuric	5,2
Acid azotic	1,0
Acid fosforic (procedeul Dorr)	3,0
Acid fosforic (cuptor electric)	0,8
Acid sulfuric	0,6
Alcool etilic din melasă	3,1
Alumină (procedeul Bayer)	3,7
Acetat de celuloză	80
Bioxid de sulf lichid	10
Bicromat de sodiu	15
Carbură de calciu	3,0
Carbonat de sodiu	3,5
Clorat de sodiu	8,0
Cianamidă de calciu	5,5
Ciment	2,1
Etilen-glicol	9,0
Fosfat de amoniu	0,7
Hidroxid de sodiu prin caustificare	0,9
Fenol	8,5
Magneziu electrolitic	27
Nitroceluloză	60
Oxigen fabricat pe scară industrială mică	48
Oxigen 95 % fabr. pe scară industrială	0,2
Oxid de zinc	5,0
Sodiu	13
Sulfat de aluminiu	1,5
Uree	1,6

Országos Mezőgazdasági Könyvtár MADONA

CĂTRE CITITORI

IN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

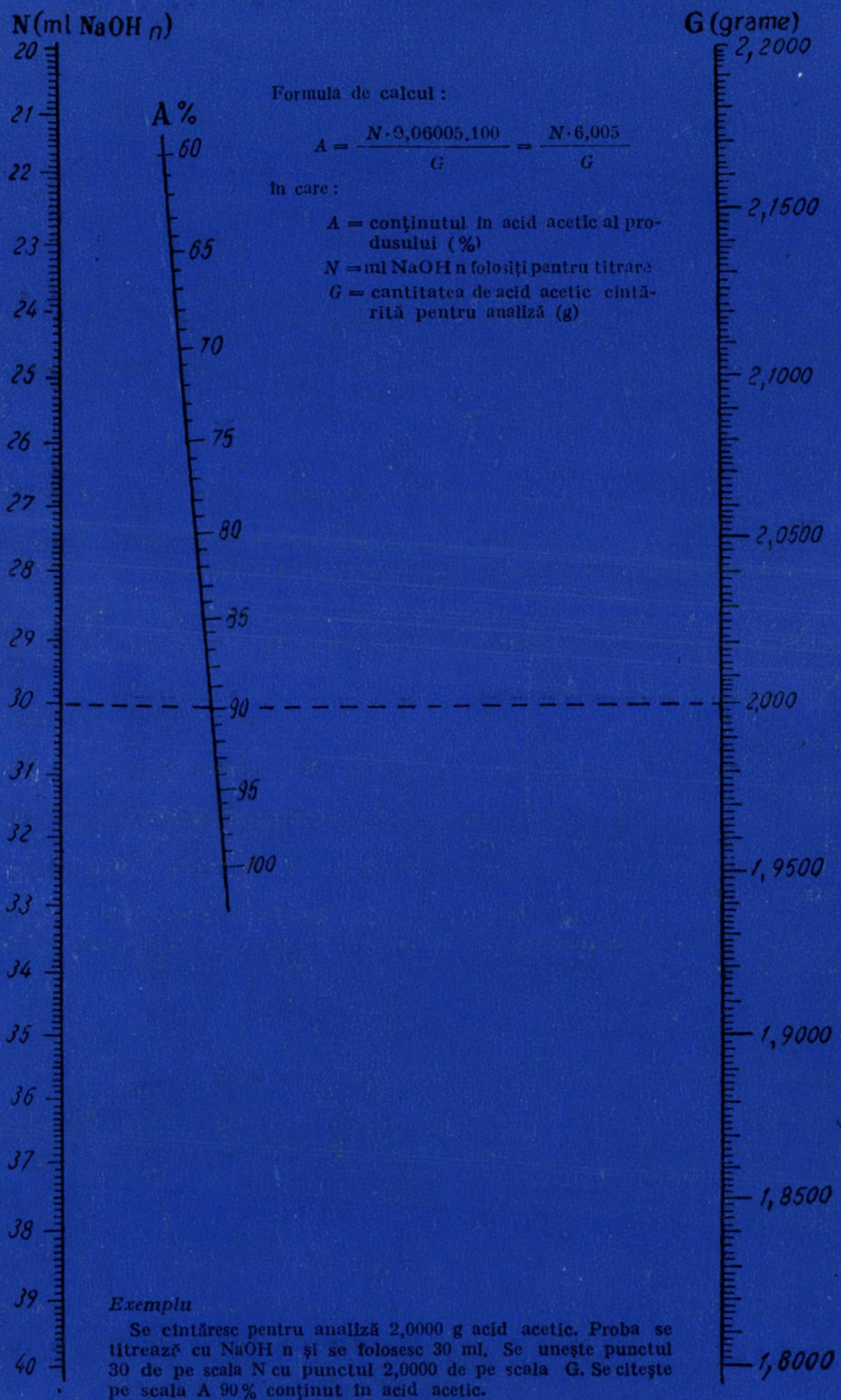
1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie, maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective, cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj I, telefon 3.07.30.

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Petrolului și al Chimiei și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția: București str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon: 3.57.28 și 3.07.30. Administrația și Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor și subfilialelor A.S.I.T. din întreaga țară precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central ASIT 071012 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, București. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; — Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri lei 30 anual
Prețul unui exemplar 5 lei.

Nomograma pentru calculul analizelor de acid acetic

Dr. Oscar Frehden și ing. Sara Heller



Formula de calcul:

$$A = \frac{N \cdot 0{,}06005 \cdot 100}{G} = \frac{N \cdot 6{,}005}{G}$$

în care:

A = conținutul în acid acetic al produsului (%)

N = ml NaOH n folosiți pentru titrare

G = cantitatea de acid acetic cîntărită pentru analiză (g)

Exemplu

Se cîntăresc pentru analiză 2,0000 g acid acetic. Proba se titrează cu NaOH n și se folosesc 30 ml. Se unește punctul 30 de pe scala N cu punctul 2,0000 de pe scala G. Se citește pe scala A 90% conținut în acid acetic.

C. 674 Chimie — Întreprinderea Poligrafică Nr. 3 București.

Prețul lei 5

E 1446

KAT

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI
ȘI AL ASOCIAȚIEI ȘTIINȚIFICE A INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Institut de Docum... BUCU... ...MEH - C... ...MENA - W... ...AUSCH - C...

6

CONSFĂTUIREA A.S.I.T. — IAȘI
PRIVIND PROBLEMA CADRELOR SUPERIOARE TEHNICE

1957

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII Nr. 6 IUNIE 1957

S U M A R

Pag.

***: Pe marginea Congresului al II-lea A.S.I.T.

C. D. Nenițescu, C. Huch, A. Huch, N. Dumitrescu și M. Gavăt: Polimerizarea etilenei la presiune normală. Nota II. 395

R. Mihail, S. Bittman, F. Stoenescu și P. Corlăteanu: Polimerizarea etilenei la presiune normală cu derivați de alchil-aluminiu 399

I. Chicoș, R. Mihail și P. Corlăteanu: Polimerizarea etilenei cu catalizatori de oxizi metalici 406

C. D. Nenițescu: Cu privire la o notă a Prof. K. Ziegler 409

*

CONSFĂTUIREA A.S.I.T.-IAȘI: „BUNA PREGĂTIRE ȘI UTILIZARE A CADRELOR CHIMICE SUPERIOARE

C. Calistru și *M. Marinescu*: Concepția actuală asupra pregătirii inginerului chimist . . 411

V. Ababi: Pregătirea chimiștilor în facultățile de chimie a universităților și rolul lor în producție 416

T. Săveanu: Pregătirea practică a inginerilor chimiști în laboratoare și uzine 418

I. Curievici: Problema cursurilor post-universitare destinate cadrelor tehnice superioare din sectorul chimic 421

Gh. Alexa: Căile de legătură între facultate și inginerii chimiști 425

*

A. Apostolide și St. Lupan: Eficiența economică a cercetărilor tehnico-științifice în industria chimică 426

LABORATOR

Th. I. Pirtea și A. Stroe: O nouă metodă microgravimetrică pentru dozarea zincului 435

CRONICA 437

DOCUMENTARE 438

★

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **St. Lupan,** redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu** —laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuș**— laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu,** acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu,** prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. și laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan.**

Országos Mézeti Könyvtár BUDAPEST

СОДЕРЖАНИЕ

В связи с II Конгрессом АСИТ

К. Д. Неницеску, К. Гух, А. Гух, Н. Думитреску и М. Гават: Полимеризация этилена под нормальным давлением. Заметка II . . 395

Р. Михаил, С. Биттман, Ф. Стоенеску и П. Корлатяну: Полимеризация этилена под нормальным давлением производными алкилалюминия. 399

И. Кикош, Р. Михаил и П. Корлатяну: Полимеризация этилена на катализаторах из металлических окисей 406

К. Д. Неницеску: В связи с одной заметкой проф. К. Циглера 409

Техническое совещание на тему „кадры в химической промышленности"

К. Калистру и М. Маринеску: Современная концепция о подготовке инженеров-химиков 411

В. Абабей: Подготовка химиков на химических факультетах университетов и их роль в производстве 416

Т. Сэвяну: Практическая подготовка инженеров-химиков в лабораториях и на заводах 418

И. Курциевич: Вопрос послеуниверситетских курсов для высших технических кадров химического сектора 421

Г. Алекса: Пути к созданию связи между факультетом и инженерами-химиками . . 425

*

А. Апостолиде и Ш. Лупан: Экономический эффект научно-технических исследований в промышленности 423

ЛАБОРАТОРИЯ

Т. И. Пиртя и А. Строе: Новый микрогравиметрический метод дозировки цинка . . . 435

INHALTSVERZEICHNIS

In Bezug auf den II-ten Kongress A.S.I.T.

C. D. Nenițescu, C. Huch, A. Huch, N. Dumitrescu und *M. Gavăt*: Normaldruckpolymerisierung des Äthylens. II. Note 395

R. Mihail, S. Bittmann, F. Stoenescu und P. Corlăteanu: Polymerisation des Äthylens bei normalen Durck mit Aluminiumalkylderivaten 399

I. Chicoș, R. Mihail und *P. Corlăteanu*: Normaldruckpolymerisierung des Äthylens mit Metalloxydkatalysatoren 406

C. D. Nenițescu: In Bezug auf eine Zuschrift des Prof. K. Ziegler 409

Tagung „Zweckmässige Vorbereitung und Anwendung der höheren chemischen Kader"

C. Calistru und *M. Marinescu*: Gegenwärtige Auffassungen über die Vorbereitung des Chemie Ingenieurs 411

V. Ababi: Vorbereitung der Chemiker in den Chemie Fakultäten der Universitäten und deren Rolle im Betrieb 416

T. Săveanu: Praktische Vorbereitung der Chemie-Ingenieure in Laboratorien und Fabriken 418

I. Curievici: Das Problem der Universitätsvorlesungen für die Chemiker aus der chemischen Industrie 421

Gh. Alexa: Verbindungswege zwischen der Fakultät und den Chemie-Ingenieuren 425

*

A. Apostolide und *St. Lupan:* Wirtschaftliche Wirksamkeit der technisch-wissenschaftlichen Forschungen in der chemischen Industrie . . . 426

LABORATORIUM

Th. I. Pirtea und *A. Stroe*: Eine neue mikrogravimetrische Methode für die Bestimmung von Zink 435

SOMMAIRE

En marge du IIième Congrès A.S.I.T.

C. D. Nenițescu, C. Huch, A. Huch, N. Dumitrescu et *M. Gavăt*: La polymérisation de l'éthylène sous pression normale (2e note) 395

R. Mihail, S. Bittmann, F. Stoenescu et *P. Corlăteanu*: La polymérisation de l'éthylène avec des dérivés d'alcoyle-aluminium, sous pression normale 399

I. Chicoș, R. Mihail et *P. Corlăteanu*: La polymérisation de l'éthylène avec catalyseurs d'oxydes métalliques 406

C. D. Nenițescu: Sur une note du prof. K. Ziegler 409

Symposion „L'enseignement efficace et l'utilisation des cadres chimiques supérieurs"

C. Calistru et *M. Marinescu*: Conception moderne sur la formation de l'ingénieur chimiste. . . . 411

V. Ababi: La formation des chimistes dans les facultés de chimie et leur rôle dans la l'industrie. 416

T. Săveanu: L'enseignement pratique des ingénieurs dans les laboratoires et les usines . . . 418

I. Curievici: Le problème des cours post-universitaires pour les cadres techniques supérieures de l'industrie chimique. 421

Gh. Alexa: La liaison entre la faculté et les ingénieurs chimistes 425

*

A. Apostolide et *St. Lupan*: L'efficacité économique des recherches techniques et scientifiques dans l'industrie chimique. 426

LABORATOIRE

Th. I. Pirtea et *A. Stroe*: Une nouvelle méthode microgravimetrique pour le dosage du zinc . . 435

SUMMARY

Discussions on the IInd Meeting A.S.I.T.

C. D. Nenițescu, C. Huch, A. Huch, N. Dumitrescu and *M. Gavăt*: Ethylene polymerisation at normal pressure. Note II 395

R. Mihail, S. Bittmann, F. Stoenescu and *P. Corlăteanu*: Ethylene polymerisation at normal pressure with alkyl-aluminium derivatives . . . 399

I. Chicoș, R. Mihail and *P. Corlăteanu*: Ethylene polymerisation with metallic oxyde catalysts 406

C. D. Nenițescu: Concerning a note of prof. K. Ziegler 409

Symposium „Efficient training and use of high chemical cadres"

C. Calistru and *M. Marinescu*: Modern conception on training of chemical engineers 411

V. Ababi: Training of chemists in the chemistry faculties of the universities and their role in industry 416

T. Săvescu: Practical training of chemical engineers in laboratories and plants 418

I. Curievici: The problem of post-universitary courses of studies for high technical cadres from the chemical industry 421

Gh. Alexa: Relations between faculties and the chemical engineers 425

*

A. Apostolide and *St. Lupan:* Economic efficiency of the technical and scientific research in the chemical industry 426

LABORATORY

Th. I. Pirtea and *A. Stroe*: A new microgravimetric method for the determination of zinc 435

К. Д. Неницеску, Чирешика Гух, А. Гух, Н. Думитреску и Мария Гават: **Полимеризация этилена под нормальным давлением.**

В настоящей статье сообщаются результаты экспериментальных работ, проведенных в связи со способом полимеризации этилена под нормальным давлением, обработанного алкил-патрием.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie). 679.576.2 : 547.35

Подготовка химиков и инженеров-химиков.

Подготовка химических кадров на уровне современной техники была рассмотрена на совещании АСИГ. Были разработаны следующие проблемы: подготовка инженера-химика (причем показано что из всех курсов, 24% занимают курсы общего образования, 58% общей техники и 18% курсы специализации), подготовка химиков в вузах и их роль в химической промышленности; подчеркнуто, что химик и инженер-химик имеют специальные задания в химической промышленности.

Третья статья рассматривает лабораторную и заводскую практику; отмечалось что лаборатории еще не достаточно снабжены оборудованием и что заводская практика не достигла оптимальную организацию.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie) 378.962 : 66.01 : 54

Р. Михаил, С. Биттман, Ф. Стоенеску и П. Корлатяну: **Полимеризация этилена под нормальным давлением производными алкилалюминия.**

Указываются способы получения в лаборатории сесквихлорида этилалюминия, монохлорида диэтилалюминия и триэтилалюминия, а также метод анализа этих веществ.

Органо-металлические производные, о которых мы упоминали выше, были использованы для полимеризации этилена под атмосферным давлением. Указываются условия реакции и описывается вискозиметрический метод анализа полученных полимеров, а также результаты проведенных опытов.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie) 679.576.2 : 547.35

Совещания, курсы и послеуниверситетские связи.

Для усовершенствования послеуниверситетской подготовки инженеров-химиков нужно организовать курсы для обновления некоторых областей химической технологии, для углубления существующих и нововнедренных технологических процессов, информативные курсы для автоматизации, борьбы против коррозии и т. д.

Для поддержования связи между профессорами и выпускниками химических факультетов, предлагается проведение докладов профессоров на заводах и инженеров перед студентами, обмен корреспонденцией и технической информацией, научные консультации, участие на научных совещаниях и в изданиях факультетов.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie) 374.6 ; 66.01 : 54

И. Кикош, Р. Михаил и П. Корлатяну: **Полимеризация этилена на катализаторах из металлических окисей.**

Авторы рассматривают полиэтилен Филиппса, указывая на лабораторные опыты полимеризации полиэтилена катализаторами на основе CrO_3. При этом установлено, что при работе с катализаторами, полученными активированием основы из $S_iO_2—Al_3O_2$ только с CrO_3 были получены полимеры с относительно низким молекулярным весом. При работе с многокомпонентными катализаторами, содержащими и другие металлические окиси, помимо CrO_3 получены полимеры, обладающие молекулярным весом в пределах от 30.000—70.000.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie) 679.576.2 ; 546.76-31

Ана Апостолиде и Ш. Лупан: **Экономический эффект технико-научных исследований в химической промышленности.**

Рассматривается положение технико-научных исследований в химической промышленности;

— критерии оценки экономического эффекта научно-технических исследований и их организации;

— экономический эффект Научно технических исследований, осуществленных научно-исследовательским химическим институтом ИЧЕХИМ.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie) 658,57 : 66.013

К. Д. Неницеску: **В связи с одной заметкой проф. К. Циглера.**

Статья является ответом на заметку: „О полимеризации под нормальным давлением этилена алкил-цинком и натрием“ (Замечания к заметке под тем же заглавием К. Д. Неницеску, Чирешика Гух, и А. Гух) проф. д-ра К. Циглера, опубликованную в журнале „Angewandte Chemie“. 68.581,1956.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie) 679.576.2 ; 547.35

Т. И. Пиртя и А. Строе: **Новый микрогравиметрический метод дозировки цинка.**

Предлагается новый микрогравиметрический метод дозировки цинка, использующий как реактив осаждения натриевую соль меркаптобензотиазола $C_7H_4NS_2—Na$. Осаждение является количественным при нормальной температуре. Осадок немедленно фильтруется, промывается водой, сушится при 110°C и взвешивается в виде соединения $Zn(C_7H_4NS_2)_2$. Фактор превращения — 0,1644.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie). 546.47 ; 545.83

C. D. Nenițescu, Cireșica Huch, A. Huch, N. Dumitrescu et Maria Gavăt: **La polymérisation de l'éthylène sous pression normale.** 2ième Note.

Dans cet article on communique les résultats expérimentaux sur le procédé de polymérisation de l'éthylène sous pression normale avec des alcoyles-sodium.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
679.576.2;547.35

R. Mihail, S. Bittmann, Felicia Stoenescu et P. Corlăteanu: **La polymérisation de l'éthylène sous pression normale avec des dérivés d'alcoyles-aluminium.**

On présente les possibilités d'obtention, en laboratoire, du sesquichlorure d'éthyle-aluminium, du monoclorure de diéthyle-aluminium et du triéthyle-aluminium, ainsi que la méthode d'analyse de ces produits. Les dérivés organo-metaliques spécifiés ont été utilisés pour la polymérisation de l'éthylène sous pression atmosphérique.

D'après les dates de la litterature et celles obtenues dans le laboratoire, on conclut que les polymères obtenus par les auteurs correspondent, du point de vue des charactéristiques physiques.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
679.576.2;547.35

I. Chicoș, R. Mihail et P. Corlăteanu: **La polymérisation de l'éthylène avec catalyseurs d'oxydes métalliques.**

Les auteurs s'occupent de la polyéthylène Phillips en mentionnant que l'on a essaié de vérifier, en laboratoire, les possibilitées de polymérisation de l'éthylène avec des catalyseurs à base de CrO_3. On a constaté qu'en utilisant des catalyseurs résultés par l'activation du suport $CrO_2 - Al_2O_3$ avec du CrO_3, seulement, on obtient des polymères à poids moléculaires relativement petits. Lorsqu'on travaille avec des catalyseurs multicomponents, qui contiennent outre CrO_3 d'autres oxides métalliques, on obtient des polymères avec des poids moléculaires entre 30 000 et 70 000.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
679.576.2;546.76-31

C. D. Nenițescu: **Sur une note du prof. K. Ziegler.**

On présente la réponse du professeur C. D. Nenițescu à la note. „Sur la polymérisation sous pression normale de l'éthylène avec d'alcoyles zinc et sodium" (Observations sur la note avec le même titre, par C. D. Nenițescu, Cireșica Huch et A. Huch) par le prof. K. Ziegler, publiée dans „Angewandte Chemie" 68, 581, 1956.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
679.576.2;547.35

La formation des chimistes et des ingénieurs chimistes.

La formation des chimistes et des ingénieurs chimistes a été l'objet d'un symposion A.S.I.T., dont les principaux problèmes ont été les suivants : la formation de l'ingénieur chimiste (du nombre total des heures pour les differentes études, 24 % sont consacrées à l'éducation générale, 58 % à la technique générale et 18 % à la spécialisation), la formation des chimistes universitaires et leur rôle dans l'industrie.

Le troisième article s'occupe de la pratique de laboratoire et d'usine, en rélévant que les laboratoires ne sont pas encore suffisament munis et que la pratique d'usine n'a pas encore atteint à une organisation complète.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
378.962:66.01:54

Conférences, cours et relations postuniversitaires.

Pour la formation postuniversitaire de l'ingénieur chimiste, on doit organiser des cours des renouvellement pour certains domaines de l'industrie chimique, approfondissement de certains spécialités technologiques, cours informatifs sur l'automatisation, la corrosion etc.

Pour maintenir les liaisons entre les professeurs et les promotions d'ingenieurs, on propose des conférences, tenues par les professeurs dans les usines et par les ingénieurs dans les facultés, un échange de correspondance et d'informations techniques, des consultations scientifiques, la participation aux sessions et aux publications scientifiques des facultés.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
374.6:66.01:54

Ana Apostolide et St. Lupan: **L'efficacité économique des recherches techniques et scientifiques dans l'industrie chimique.**

On discute la position des recherches techniques et scientifiques et de l'industrie chimique dans l'économie mondiale et l'importance des recherches techniques et scientifiques dans l'industrie chimique, le critérium pour apprécier l'éfficacité économique des recherches techiques et scientifiques et leur organisation, les effets économiques des recherches techniques et scientifiques, réalisées dans l'Institut de Recherches Chimiques (ICECHIM).

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
658.57:66.013

Th. I. Pirtea et A. Stroe: **Une nouvelle méthode microgravimètrique pour le dosage du zinc.**

On propose une nouvelle méthode microgravimétrique pour le dosage du zinc, en utilisant comme réactif précipitant le sel de sodium du mercaptobenzthyazole $C_7H_4NS_2-Na$. La précipitation est quantitative à la température normale. Le précipité est immediatement filtré, lavé, seché à 110°C et pesé comme Zn $(C_7H_4NS_2)_2$. Facteur de transformation = 0,1644.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
546.47:545.83

C. D. Nenițescu, Cireșica Huch, A. Huch, N. Dumitrescu und Maria Gavăt: **Normalpolymerisierung des Äthylens. II. Note.**

Es werden die Versuchsergebnisse der neuen Polymerisationsmethode des Äthylens unter normalem Druck, mit Natriumalkylen, mitgeteilt.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
679.576.2; 547,35

R. Mihail, Felicia Stoenescu und P. Corlăteanu: **Normaldruckpolymerisierung des Äthylens mit Aluminiumalkylderivaten.**

Es werden die Möglichkeiten für de Laboratoriumsmässige Herstellung von Äthylaluminiumsesquichlorid, sowie eine Methode für die Analyse dieser Produkte beschrieben. Diese organischen Metallverbindungen wurden als Katalysatoren für die Polymerisation des Äthylens unter normalem Druck verwendet.

Nach der Beschreibung der Reaktionsbedingungen wird eine viskosimetrische Analysemethode der erhaltenen Polymerisate, sowie die Ergebnisse der Messungen mitgeteilt. Es ergibt sich dass die von den Verfassern erhaltenen Polymere befriedigende physikalische Eigenschaften zeigen.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
679.576.2; 547.35

I. Chicoș, R. Mihail und P. Corlăteanu: **Polymerisierung des Äthylens mit Metalloxydkatalysatoren.**

Die Arbeit befasst sich mit den Phillips-Polyäthylenen. Es werden Laboratoriumsversuche beschrieben, welche zur Polymerisierung des Äthylens mit CrO_3-Katalysatoren angestellt worden sind. Man stellte fest, dass Katalysatoren auf $SiO_2-Al_2O_3$—Unterlage, die mit CrO_3 aktiviert sind, zu Polymeren mit verhältnismässig niedrigen Molekulargewichten führen. Benützt man aber Mischkatalysatoren, die auch andere Metalloxyde ausser CrO_3 enthalten, so erhält man Polymere mit einem Molekulargewicht von 30 000—70 000.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
679.576.2; 546.76-31

C. D. Nenițescu: **In Bezug auf eine Zuschrift von Professor K. Ziegler.**

Antwort von Prof. C. D. Nenițescu auf die Zuschrift: „Über die Normaldruckpolymerisierung de Äthylens mit Zink—und Natriumalkylen" (Bemerkungen zur gleichlautenden Zuschrift von C. D. Nenițescu, Cireșica Huch und A. Huch) von Prof. Dr. K. Ziegler veröffentlicht in „Angewandte Chemie", 68, 591, 1956.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
679.576.2; 547.35

Die Formation der Chemiker und Chemie-Ingenieure

Dieses Problem wurde in einer A.S.I.T.-Tagung erläutert, und zwar wie folgt: die Vorbereitung des Chemie-Ingenieurs (es zeigte sich dass 24% der Kurse sich mit allgemeiner Kultur befassen, 58% mit allgemeintechnischen Problemen und 18% haben Spezialisierungs Charakter), die Vorbereitung der Universitätschemiker und deren Rolle in der Industrie; man unterstrich die spezifischen Aufgaben des Chemikers und Chemie-Ingenieurs in der chemischen Industrie. Der dritte Artikel befasste sich mit der Labor-und Fabrikspraxis, wobei man hervorhob dass die Laboratorien noch keine genügende Ausstattung besitzen und die Fabrikspraxis noch nicht die bestmöglichsten Organisationsformen erreicht hat.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
378.962: 66.01: 54

Konferenzen, Kurse und Nachuniversitätsverbindungen.

Um die Nachuniversitätsformation des Chemie-Ingenieurs zu vervollkommen, müssen Erinnerungskurse mancher Bereiche der chemischen Technik organisiert werden, eingehende Ausführungen über verschiedene Spezialtechnologien existierender Branchen, sowie informative Kurse über Automatisierung, Korrosion u.s.w.

Um die Verbindungen zwischen Professoren und Hochschulabsolventen aufrecht zu erhalten, werden Konferenzen der Professoren in den Fabriken und der Ingenieure in den Hochschulen, Korrespondenz- und technischer Informationsaustauch, wissenschaftliche Beratungen, Teilnahme an den wissenschaftlichen Sitzungen und Veröffentlichungen der Fakultäten vorgeschlagen.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
374.6 : 66.01 : 54

Ana Apostolide und St. Lupan: **Wirtschaftliche Wirksamkeit der technisch-wissenschaftlichen Forschungen in der chemischen Industrie.**

Man erörtert die Stellung der technisch-wissenschaftlichen Forschungen und der chemischen Industrie in der Weltwirtschaft und die Bedeutung der technisch-wissenschaftlichen Forschungen in der chemischen Industrie; Schätzungskriterien der wirtschaftlichen Wirksamkeit der technisch-wissenschaftlichen Forschungen und deren Organisierung, sowie die wirtschaftilichen Wirkungen der technisch-wissenschaftlichen Forschungen, die im Chemischen Forschungsinstitut (ICECHIM) ausgeführt werden.

Revista de Chimie VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
658.57: 66.013

Th. I. Pirtea und A. Stroe: **Eine neue mikrogravimetrische Methode für die Bestimmung von Zink.**

Die Verfasser beschreiben eine neue Methode für mikrogravimetrische Bestimmung von Zink, welche das Natriumsalz des Mercaptobenzthiazols als Reagens benützt. Die Fällung ist bei Zimmertemperatur quantitativ. Der Niederschlag wird sofort filtriert, mit Wasser gewaschen, bei 110°C getrocknet und als $Zn(C_7H_4NS_2)$ gewogen. Umrechnungsfaktor = 0,1644.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
546.47: 545,83

C. D. Nenițescu, Cireșica Huch, A. Huch, N. Dumitrescu and Maria Gavăt: **Etylene polymerization at normal pressure Note II.**

This paper presents the experimental results obtained with regard to the process of normal pressure polymerization of ethylene with sodium-alkyls.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
679.576.2;547.35

R. Mihail, S. Bittman, Felicia Stoenescu and P. Corlăteanu: **The ethylene polimerization under normal pressure with alkylaluminium derivatives.**

The authors describe the methods employed for preparing on laboratory scale the aluminium sesquichloride, the monochloride of diethyl-and triethylaluminium, as well as the methods of analysis of these products.

The organo-metallic derivatives have been used for polymerization of ethylene at atmospheric pressure.

It is concluded that the polymers obtained by the authors show satisfactory physical characteristics.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
679.576.2;547.35

I. Chicoș, R. Mihail and P. Corlăteanu: **Ethylene polimerization with metallic oxids catalysts.**

The authors are dealing with the Phillips polyethylene and show that working with catalysts obtained by the activation of the $SiO_2—Al_2O_3$ support with CrO_3 alone, only polymers with comparatively low molecular weights could be obtained. When working with multicomponent catalysts, containing other metallic oxides beside Cr_2O_3, polymers with molecular weights of 30—70 000 could be obtained.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
679.576.2;546.76-31

C. D. Nenițescu: **With regard to a note of prof. K. Ziegler.**

The paper contains the reply of prof. C. D. Nenițescu to the note: „On the ethylene polymerization at normal pressure with zinc- and sodium alkyls". (Consideration on the note having the same title of C. D. Nenițescu, Cireșica Huch and A. Huch) by Prof. Dr. K. Ziegler, published in „Angewandte Chemie" 68, 581, 1956.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
679.576.2;547.35

Training of chemists and chemical engineers

This problem has been discussed on an ASIT symposium. Concerning the training of the chemical engineer, it appears that general education studies take up 24%, general technics 58% and specialisation 18%. It has been also treated the training of university chemists and their role in the chemical industry, showing that the chemist and the chemical engineer have specific tasks.

The third article discusses the laboratory and plant practice, showing that laboratories are not yet sufficiently supplied and plant practice has not reached the optimum organisation.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
378.962:66.01:54

Conferenees, courses and post-universitary relations

In order to complete the post-universitary training of chemical engineers, must be organized courses for refreshing some fields of knowledges in chemical engineering, extending of technological specialities for existent branches or new chemical processes and informative courses about automatisation, corrosion etc.

For maintaining contacts between professors and graduetes, it has been proposed conferences of the professors before plant engineers and of the engineers before students, exchange of correspondence and technical informations, scientific consultations, participation at the scientific symposiums and editions of the faculties.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
374.6:66.01:54

A. Apostolide and St. Lupan: **Economie efficieney of the technical and scientific researeh in the chemical industry.**

It has been discussed the position of technical and scientific research of the chemical industry in world economy, the importance of technical and scientific research for the chemical industry. Authors give the criterion for appreciating the economic efficiency of research and its organisation.

Finally is given mention about economic effects of technical and scientific research realised at the Chemical Research Institute (ICECHIM).

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
658.57:66.013

Th. I. Pirtea and A. Stroe: **A new microgravimetric method for the determination of zinc.**

A new microgravimetric method for the determination of zinc is proposed, using as precipitating agent the sodium salt of mercaptobenzthyazol, $C_7H_4NS_2 — NS_2 — Na$. The precipitation is quantitative at room temperature. The precipitate obtained is immediately filtred, washed with water, dried at 110°C and weighed as $Zn(C_7H_4NS_2)_2$. The conversion factor = 0,1644.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iunie)
546.47:545.83

PE MARGINEA CONGRESULUI AL II-LEA A.S.I.T.

Marile probleme ale economiei naționale — organizarea științifică a producției, introducerea tehnicii noi și utilizarea rațională a cadrelor de ingineri și tehnicieni — au fost dezbătute, la nivelul economiei naționale, de delegații și invitații la Congresul al II-lea A.S.I.T.

Pornind de aici, aceste probleme vor fi cunoscute, discutate și adîncite pînă la cercurile din întreprinderi, cu participarea largă a tuturor inginerilor, tehnicienilor și muncitorilor fruntași, fiecare concluzie reprezentînd o nouă contribuție la mărirea producției, creșterea productivității și reducerea prețului de cost.

Pe această linie primul pas a fost făcut de secțiile de specialitate aparținînd Consiliului Central A.S.I.T., care în ședințe separate au purtat discuții, atît pe marginea problemelor mai sus menționate, cît și pe marginea activității depuse de comitetele de secție.

Dezbaterile ce au avut loc și propunerile făcute în cadrul ședinței Secției de Chimie, au generat o serie de concluzii, concretizate în rezoluția adoptată și din care desprindem cîteva aspecte:

I. În toate verigile organizatorice ale Asociației de la cercurile din întreprinderi pînă la secțiile de specialitate de la Consiliul Central A.S.I.T., utilizînd cele mai adecvate forme de manifestare, inginerii și tehnicienii chimiști trebuie să dezbată și să rezolve problemele tehnice care să contribuie necondiționat la dezvoltarea industriei chimice. În acest sens, se recomandă:

— în industria îngrășămintelor să se studieze fabricarea îngrășămintelor complexe și a microîngrășămintelor și să se intensifice cercetările pentru producerea și utilizarea termofosfaților;

— în industria acidului sulfuric să se studieze modernizarea instalațiilor vechi și posibilitățile de utilizare a minereurilor sărace în sulf;

— în industria clorosodicelor să se treacă la introducerea celulelor intensive;

— în industria metalelor neferoase să se studieze procedeele piro și hidrometalurgice moderne, în scopul valorificării complexe a minereurilor, inclusiv elementele rare și să se documenteze tehnic și economic posibilitatea creării unei industrii de elemente rare, din materii prime indigene;

— chimizarea gazului metan și a produselor petrolifere să reprezinte teme de studii, cercetări, discuții tehnice și analize economice, pentru valorificarea acestora la derivați acrilici și vinilici pe de o parte, cauciuc sintetic, detergenți, plastifianți și fibre sintetice, pe de altă parte.;

— în industria coloranților și a medicamentelor să se cerceteze și să se facă studii pentru mărirea numărului de sortimente și îmbunătățirea calității;

— în industria celulozei să se intensifice studiile pentru valorificarea complexă a stufului și mărirea producției de celuloză și hîrtie.

II. Discuțiile purtate au arătat necesitatea unei preocupări susținute pentru problemele economice, atît pe planul industriei chimice, cît și la nivelul întreprinderii; în acest sens se recomandă:

— întocmirea de studii tehnico-economice de către membrii cercurilor A.S.I.T. pentru problemele din întreprinderi, de către secțiile de specialitate din filiale, pentru problemele economice specifice regiunii și de către secțiile de specialitate din Consiliul Central pentru problemele economice specifice ramurii;

— conferințe, consfătuiri, publicații și referate în problemele de organizare științifică a producției, la cele trei nivele; întreprindere, regiune, ramură chimică.

*

Larga participare, la discuții, în timpul ședinței secției de specialitate Chimie, a arătat pe de o parte interesele participanților pentru problemele ridicate, iar pe de altă parte, dă certitudinea că același interes se va desfășura și în cadrul ședințelor din cercuri, contribuind astfel la continua dezvoltare a industriei chimice, în condiții optime, tehnice și economice.

REVISTA DE CHIMIE

ANUL V NR. 6 IUNIE 1957

POLIMERIZAREA ETILENEI LA PRESIUNE NORMALĂ

NOTA II

Acad. C. D. NENIȚESCU, ing. CIREȘICA HUCH, ing. A. HUCH, ing. N. DUMITRESCU și dr. MARIA GAVĂT

In prezenta lucrare se comunică unele rezultate experimentale privitoare la procedeul de polimerizare a etilenei la presiunea normală cu alchili sodați.

Într-o notă anterioară [1,2] autorii au arătat că amil-sodiul în prezența tetraclorurii de titan este un promotor foarte eficace a polimerizării etilenei gazoase la presiunea normală. Totodată a fost prezentat un mecanism probabil al acestei reacții, bazat pe concepția că intermediar se formează compuși ai titanului după formula :

$$RNa + TiCl_4 \rightarrow RTiCl_3 + NaCl$$
$$2\,RNa + TiCl_4 \rightarrow R_2TiCl_2 + 2\,NaCl$$

Acești compuși organo-titanici trebuie să fie extrem de nestabili, legătura C—Ti rupîndu-se foarte ușor cu formarea unor radicali liberi, inițiatori ai reacției de polimerizare, și a unor compuși ai titanului trivalent sau bivalent :

$$RTiCl_3 \rightarrow R^{\cdot} + TiCl_3$$
$$R_2TiCl_2 \rightarrow 2\,R^{\cdot} + TiCl_2$$

Cu alte cuvinte, se consideră că alchilul sodat nu are altă funcțiune decît aceea de a furniza grupe alchil pentru formarea compușilor organo-titanici.

S-au făcut pînă acum experiențe cu fenil-sodiu și amil-sodiu, ultimul dovedindu-se cel mai reactiv. Rezultatele obținute au îndreptățit extinderea lucrării în vederea stabilirii condițiilor unui procedeu industrial de polimerizare a etilenei la presiunea atmosferică.

În cele ce urmează se expun pe scurt tehnica de lucru și rezultatele mai importante obținute pînă acum la scară de laborator.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Reactivi

Sodiu : de puritate industrială.

Clorura de *i*-amil : obținută prin clorurarea alcoolului *i*-amilic ; fracționare pe o coloană cu 10 talere teoretice ; fracțiune 97...99°C.

Etilenă : de puritate 98%, cu (medie) 0,17 % O_2, 0,05% CO, 0,6% CO_2. Înainte de a intra în reacție, etilena este purificată prin trecere succesivă peste :

1. Cupru precipitat pe Kieselgur, pentru fixarea O_2 la 200°C.
2. Ni activ, la 90° (pt. CO). Tetracarbonilul format se reține într-un turn cu cărbune activ.
3. Tren de uscare cu H_2SO_4, KOH solid, $CaCl_2$, silicagel.

Azot : industrial, trecut la 200°C peste Cu precipitat pe Kieselgur apoi uscat peste H_2SO_4, KOH solid, silicagel și P_2O_5.

Solvenți : *i*-pentan, distilat pe o coloană cu 20 talere, fracțiune 27...29°C.

Eter de petrol : fracțiune 30...60°C.

Ligroină : fracțiune 90...120°C.

Benzine : de la distilare primară, diverse fracțiuni, brute sau dezaromatizate prin :

a) tratare cu oleum 20% sau

b) hidrogenare peste nichel la 120 at și 180°C.

Toți solvenții folosiți au fost distilați pe sodiu și depozitați pe sîrmă de sodiu.

Aparatura

a) Prepararea catalizatorului se face într-un balon de 200 cm^3 cu 3 gîturi, prevăzut cu termometru, sparge-val, intrare și ieșire de azot, pîlnie de picături și agitator. Axul agitatorului este polisat și la capăt are montată o elice amovibilă. Acest ax este solidar cu axul motorului și este perfect echilibrat. Viteza este reglabilă pînă la 20 000 rot/min.

b) Polimerizarea se face într-un balon cu 3 gîturi la care se montează un agitator cu viteză reglabilă, termometru, intrare și ieșire pentru etilenă, pîlnie de picături și refrigerent de formă specială. În circuitul de etilenă, atît la intrare, cît și la ieșire, se găsește o pereche contor-rotametru, pentru evidența etilenei fixată în sistem și pentru urmărirea spontană a reacției. Presiunea în sistem este controlată de o supapă cu mercur.

Modul de lucru

1. Prepararea catalizatorului decurge în 3 faze, a căror operare se face în atmosferă de azot, lipsit practic de oxigen şi urme de umiditate.

a) Suspensia de sodiu : se încarcă în vasul de reacţie cantitatea de sodiu şi de solvent necesară şi se încălzeşte la 120°C. Sodiul se dispersează mai întîi la o viteză mică şi gradat se atinge viteza de lucru, circa 16 000 rot/min, la care se ţine 60 secunde. Se lasă să se răcească fără agitare.

b) Amil-sodiu [3,4] : în suspensia de sodiu obţinută mai sus se picură în cîteva minute cantitatea necesară de clorură de amil, menţinînd temperatura prin răcire la — 10° ... + 20°C. Agitarea, circa 5 000 rot/min se continuă încă una oră la temperatura de lucru.

c) Compusul organo-titanic : la suspensia de amil-sodiu obţinută în faza precedentă se picură la 20°C, în cîteva minute, cantitatea necesară de $TiCl_4$ diluată cu solvent. Temperatura se menţine la 20° (±5°). Se agită continuu, moderat, timp de 10 minute.

O şarjă tip se prepară din 1,4 g Na, 80 cm^3 solvent, 3,1 g clorură de amil şi 0,5 cm^3 $TiCl_4$ în 15 cm^3 solvent ceea ce dă un total de circa 100 cm^3 suspensie de catalizator. Prepararea catalizatorului durează circa 2 ore.

2. Polimerizarea : se purjează sistemul cu etilenă, se introduce solventul pentru reacţie (400 cm^3) care se lasă să se satureze cu etilenă şi se introduce catalizatorul preparat ca mai sus (100 cm^3). Se fac citirile de : timp, temperatură, contor (intrare şi ieşire) din 30 în 30 minute, urmărindu-se astfel viteza de reacţie şi totalul de etilenă fixat în sistem. Se porneşte agitarea din ce în ce mai energic, concomitent cu o debitare de etilenă mărită progresiv, urmărind continuu nivelul fluometrelor. Temperatura începe să crească şi prin răcire susţinută se plafonează la 65 ... 70°, temperatură care se atinge în 5 — 10 minute. Reacţia durează 2 — 3 ore, după care polimerul format face ca masa de reacţie să devină atît de consistentă încît nu se mai poate practic agita. În această situaţie, cantitatea de polimer este de circa 125 g, ceea ce revine la 25 g/100 cm^3 solvent.

După prima jumătate de oră, viteza de reacţie coboară gradat în funcţie de îngroşarea masei şi către sfîrşit apare evident că decurgerea procesului de polimerizare în bune condiţii este funcţie de posibilitatea unei agitări corespunzătoare.

Amestecul de reacţie se tratează cu alcool absolut şi se filtrează. Polimerul se spală cu acid clorhidric diluat, fierbinte şi apoi cu apă pînă la neutru, în prezenţa unui detergent care permite ca operaţia să fie eficace şi rapidă. Polimerul obţinut se prezintă ca o pulbere, perfect albă.

INFLUENŢA SOLVENTULUI

Materialul experimental adunat, a dus la concluzia că factorul dominant al reacţiei este solventul. Influenţa lui se manifestă, atît în faza de preparare a catalizatorului, cît şi la polimerizare. Acţiunea solventului depinde de :

A. Limitele de fierbere ale fracţiunei folosite.
B. Conţinutul în hidrocarburi aromatice.

A. Limitele de fierbere

1. Prepararea catalizatorului : reacţia de formare a amil-sodiului se iniţiază în mod spontan la temperatura de —10° în solvenţi cu punct de fierbere scăzut (*i*-pentan, eter de petrol), dar prezintă o inerţie la pornire, cu atît mai mare cu cît limita de distilare a solvenţilor este mai ridicată. Astfel în ligroină, începe după 5 — 7 minute ; în fracţiunea 120...150° la circa 30 minute ; în fracţiunea 170...180° în circa 3 ore ; în fracţiunea 180...210° practic deloc.

S-a constatat că la polimerizare se obţin rezultate sistematic bune cu catalizatori proveniţi din fracţiunile medii, 120...180° la temperaturi mai ridicate. De aceea s-a insistat asupra folosirii fracţiuni 120...180°, la care s-a provocat iniţierea reacţiei într-un timp foarte scurt, 3—15 minute, datorită temperaturii de lucru alese, + 20°C (vezi diagrama I). În diagrama II, se poate urmări activitatea manifestată la polimerizare de diverşi catalizatori din amil-sodiu preparat la — 10° şi + 20° în diverşi solvenţi : *A*. solvent hidrogenat, 135 ... 180° ; *B*. solvent hidrogenat, 180...210° ; *C*. solvent cu 2% aromatice, 135 ...180°. Se observă activitatea mărită a tuturor catalizatorilor formaţi la + 20° faţă de cei formaţi la — 10°. Această situaţie este

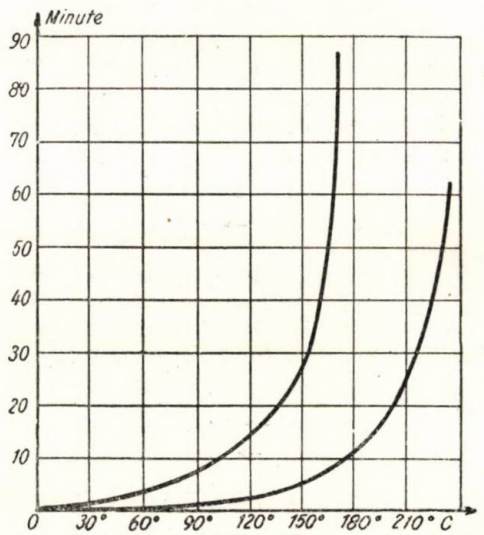


Diagrama I. Timpul de iniţiere a reacţiei de formare a amil-sodiului în funcţie de limitele de fierbere ale solvenţilor şi de temperatura de lucru —10°C — curba superioară ; + 20°C — curba inferioară

încă mai evidentă la fracțiunea grea (B) care nu se amorsează deloc la — 10°, dar la + 20°

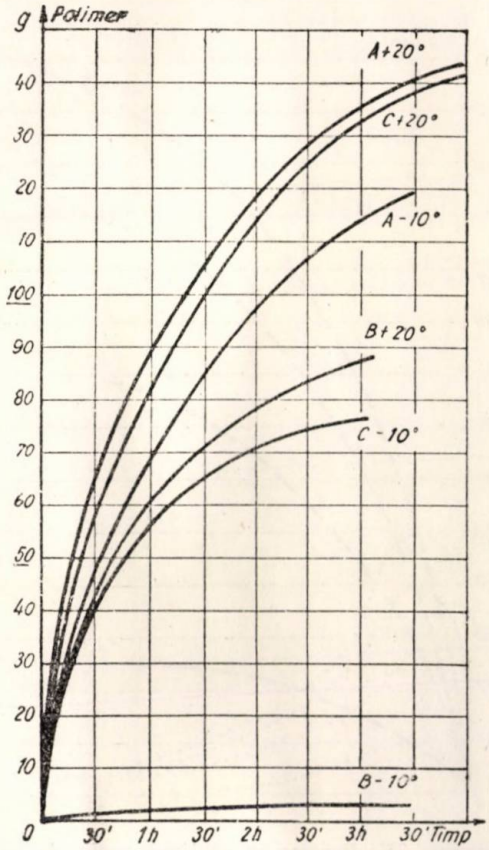


Diagrama II. Influența temperaturii asupra activității catalizatorului preparat în diferiți solvenți

A — fracțiunea 135...180°C hidrogenat; *B* — 180°...210°C hidrogenat; C = 135...180°C 2% aromatice

prezintă activitate catalitică. Peste temperatura de + 20°C reacția de metalare este subordonată reacției Wurtz concurente. Acest efect este cu atît mai pronunțat, cu cît temperatura este mai ridicată. La + 50°C reacția de metalare este înlocuită total de o reacție Wurtz. Ridicarea temperaturii de reacție de la — 10° la + 20° a scurtat timpul de reacție la jumătate.

Progresarea reacției se urmărește calitativ prin căldura degajată în reacție și cantitativ prin dozări.

Exotermicitatea este foarte pronunțată cînd se lucrează în fracțiuni ușoare din cauza spontaneității reacției. In acest caz, este nevoie de răcire cu zăpadă carbonică (— 30°C în baie). La fracțiunile medii, exotermicitatea se manifestă gradat. În consecință, este nevoie de o răcire moderată cu apă și ghiață, ceea ce pentru pilot a dus la o simplificare apreciabilă.

Culoarea suspensiei de amil-sodiu este și ea o indicație calitativă strîns legată de mersul reacției. Inițierea reacției de amil-sodiu se traduce printr-o închidere la culoare a suspensiei, paralel cu exotermicitatea reacției, astfel că la sfîrșit culoarea este foarte închisă, aproape neagră.

În fracțiunile ușoare de solvenți saturați, culoarea este albastră-violet; în fracțiunile medii este albastră-cenușie.

2. Polimerizarea nu este influențată sensibil de limitele de fierbere ale solventului.

B. Conținutul în hidrocarburi aromatice

1. Catalizator: de la începutul experiențelor s-a remarcat culoarea diferită pe care o ia suspensia de amil-sodiu în funcție de anumiți solvenți, cu conținut variabil de hidrocarburi aromatice. Acestea se metalează pe seama amil-sodiului dînd o culoare verde, care denaturează culoarea de fond a suspensiei de amil-sodiu în funcție de natura și concentrația lor, de la bleumarin la brun și verde, trecînd printr-o gamă de nuanțe intermediare. Ca să se poată urmări acest efect s-au făcut mai multe serii de experiențe. Astfel, într-una din serii se prepară amil-sodiul în eter de petrol și se împarte în 4 părți, fiecare corespunzînd la standardul stabilit de noi: *a* s-a păstrat ca reacție de referință, iar în celelalte *b*, *c* și *d* s-au adăugat cantități determinate de xilen. Compusul cu titanul s-a lucrat în mod obișnuit. Fiecare catalizator rezultat s-a adus la polimerizare în 300 cm³ solvent din fracțiunea 170...180° dezaromatizată.

Rezultatele sînt cuprinse în tabela 1 din care se observă:

— de la *a* la *d*, pe măsură ce crește concentrația în xilen, culoarea compusului organosodic, al compusului cu titanul și al polimerizatului, se deschide trecînd prin nuanțe caracteristice;

— reacțiile *b* și *c* sînt mult mai viguroase, cu vîrfuri de absorbție de etilenă ridicate, dublu față de *a*. Temperatura de reacție este foarte repede atinsă: se ajunge în 6 minute la 70° și se menține prin răcire;

— reacția *b* este mult mai activă decît *a*, și mai susținută decît *c*;

— excesul de aromatice aduce reacția sub valoarea etalonului, micșorînd activitatea catalizatorului (reacția *d*).

Datele din tabelă sînt reprezentate în diagrama III, în care curbele punctate reprezintă viteza de reacție exprimată în grame polimer în 30 minute și curbele trasate din linii reprezintă totalizarea cantității din polimeri obținută în timpul de reacție respectiv.

Se trage concluzia că o anumită concentrație de hidrocarburi aromatice activează catalizatorul, dar depășirea unui anumit conținut este inhibitivă.

2. Polimerizare: efectul hidrocarburilor aromatice în reacția de polimerizare s-a observat chiar de la început, într-una din primele experiențe, cînd s-a preparat catalizatorul în solvent dezaromatizat și polimerizarea s-a făcut comparativ în xilen și în benzină dezaromatizată. În condițiile respectivelor reacții s-a

obținut în cazul xilenului, 5,5 g polimer/h, temperatura ajungînd în 10 minute la 45°, fără să mai crească, și în cazul benzinei dezaromatizate, 13 g polimer/h, ajungînd în 10 minute la 73°, necesitînd răcire. Efectul conținutului în hidrocarburi aromatice a solvent-

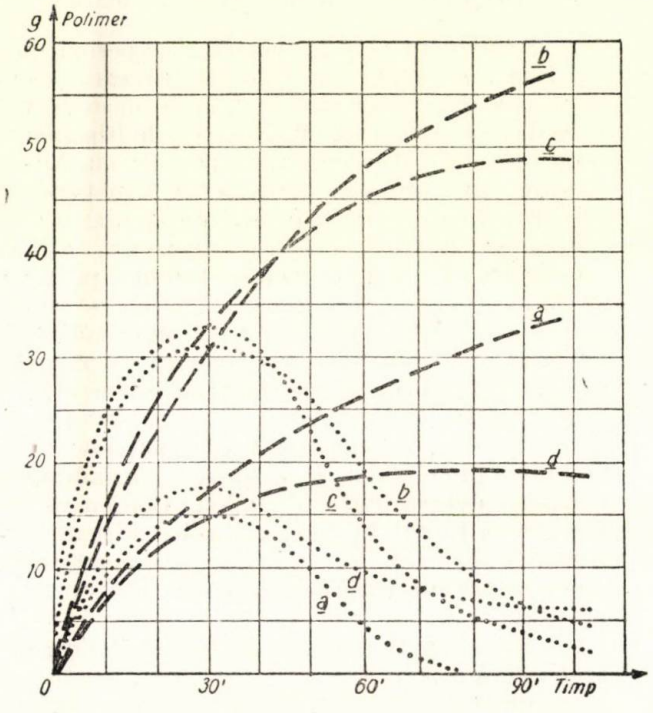


Diagrama III. Influența conținutului de xilen asupra activității catalizatorului

tului are o influență negativă foarte pronunțată la polimerizare.

În diagrama IV sînt reprezentate rezultatele unei serii de experiențe, în care s-a lucrat cu același solvent, atît la reacția de formare a catalizatorului, cît și la polimerizare. Solvenții folosiți sînt benzine cu limitele de fierbere 135...180°, dar cu conținut diferit de hidrocarburi aromatice.

Semnificația curbelor din diagrama IV este aceeași ca la diagrama III. După prima jumătate de oră, curbele de viteză de reacție prezintă un maximum, care întretaie curba de to-

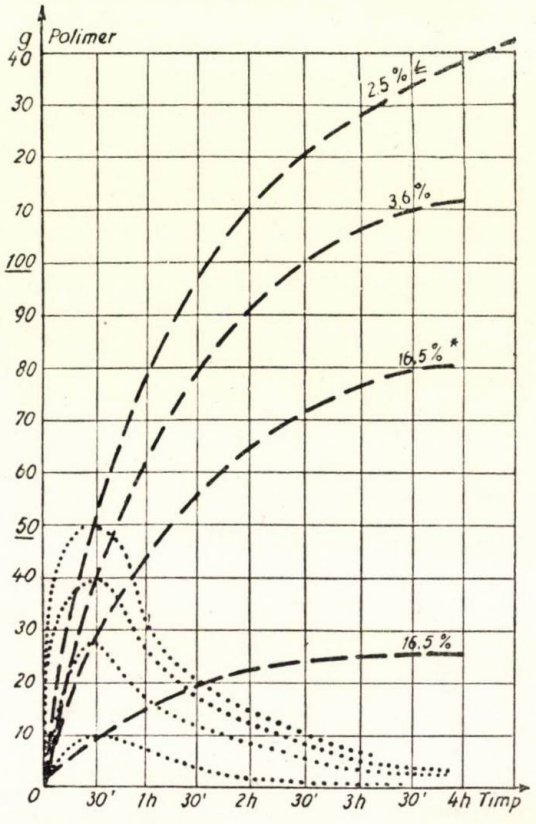


Diagrama IV. Benzine cu conținut variat în hidrocarburiaromatice *) numai la cat., polim. cu benz. sat.

talizare a reacției respective, la o valoare pe care o denumim „reacție de vîrf".

Se observă că pe măsură ce crește conținutul de hidrocarburi aromatice, scade atît valoarea reacției de vîrf, cît și cantitatea de polimer obținută. Rezultatele cele mai bune se obțin cu solvenții cu conținut $\leqslant$ 2,5% hidrocarburi aromatice. La un conținut de 16,5% hidrocarburi aromatice nu se obțin decît circa 25% din cantitatea normală de polimer. În cazul cînd s-a folosit solvent cu 16,5% hidro-

Efectul xilenului *Tabela 1*

Exp.	Amil-Na	Org Ti	Viteza de absorbție g/30'			Abs. max. l/h	Polimer g	Temp. °C/min	Răcire min	Culoare polim.
			30'	60'	90'					
a	Fără xilen (etalon) albastru-violet	negru	17	8,4	7,4	90	33	70/15	15	negru-maron
b	1 cm³ xilen albastru-verde	↓	31	18,5	6,5	160	56	70/6	90	maron închis
c	2,5 cm³ xilen verde-brun	↓	32,3	12,0	3,5	180	48	70/5	90	maron
d	5,5 cm³ xilen verde-olive	brun	16,0	1,7	—	60	17	70/7	13	maron-roșcat

carburi aromatice numai la prepararea catalizatorului, polimerizarea lucrîndu-se în benzină dezaromatizată, rezultatele sînt cu mult mai bune (diagrama IV : 16,5%*).

* * *

Catalizatorul preparat din amil-sodiu depozitat 24 ore la + 20° a arătat o activitate neschimbată.

Pe măsură ce creşte concentraţia catalizatorului faţă de standardul fixat de noi : circa 1% sodiu faţă de polimer, cantitatea finală de polimer este aceeaşi, plafonată de solvent, dar panta curbei reacţiei de polimerizare în prima jumătate de oră este ceva mai pronunţată.

Este necesar să se asigure etilenei o debitare de vîrf, ceea ce face ca în prima oră să se obţină 70 — 75% din cantitatea totală de polimer.

In caz că se foloseşte la polimerizare etilenă nepurificată se obţine numai 20—25% din cantitatea normală de polimer.

Planul de cercetare în continuare abordează următoarele probleme :

a) Dirijarea greutăţii moleculare prin variera raportului alchil-Na/$TiCl_4$.

b) Folosirea altor alchili-sodiu la prepararea catalizatorului.

c) Comportarea catalizatorilor formaţi cu alte cloruri de metale tranziţionale.

d) Influenţa altor hidrocarburi aromatice.

Rezultatul acestor cercetări în curs vor face obiectul unei a treia comunicări.

PILOT

În urma rezultatelor deosebit de bune obţinute în laborator la polimerizarea etilenei cu catalizator format din amil-sodiu, s-a trecut la experimentarea în pilot.

Dat fiind că amil-Na în solvenţi grei nu prezintă pericolul unei inflamări spontane, instalaţia funcţionează cu suficientă securitate. Instalaţia se compune dintr-un vas de dispersie pentru sodiu, din V2A, în care se prepară şi amil-Na. Vasul este răcit şi încălzit cu un circuit de petrol în manta. Amil-Na format este trecut într-un vas emailat, cu agitator şi răcire în care se face tratarea cu $TiCl_4$. Catalizatorul este trecut în vasul de polimerizare, din V2A, cu manta de răcire şi agitator. Descompunerea cu alcool se face într-un vas cu agitator planetar.

Primele încercări în pilot au confirmat rezultatele obţinute în laborator.

Bibliografie

1. *Nenițescu C. D., Huch C. şi Huch A.* Angew. Chemie *68*, 438, 1956.
2. *Nenițescu C. D. Huch C.* şi *Huch A.*, Revista de Chimie *10*, 573, 1956.
3. *Morton A.* J. Am. Chem. Soc. 1697, 1936.
4. *Morton A.* J. Org. Chem. 1, 294, 1936.

POLIMERIZAREA ETILENEI LA PRESIUNE NORMALĂ CU DERIVAŢI DE ALCHIL-ALUMINIU

R. MIHAIL, SILVIA BITTMAN, FELICIA STOENESCU, P. CORLĂTEANU *
Institutul de Cercetări Chimice

Potenţialul de olefine inferioare existent în ţara noastră justifică interesul deosebit arătat de forurile ştiinţifice şi tehnice în problema polimerizării acestor olefine. Polietilena şi polipropilena trebuie să devină în condiţiile ţării noastre produse de mare tonaj care să asigure dezvoltarea nivelului de trai şi a celui industrial. Pentru atingerea acestui scop, Academia R.P.R. prin Centrul de Cercetări Chimice Bucureşti şi Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei prin Institutul de Cercetări Chimice — au atacat cercetarea pe un front larg a polimerizării etilenei şi propilenei. O parte a rezultatelor acestor cercetări sînt publicate în numărul de faţă al Revistei de Chimie.

În urmă cu cîţiva ani abordarea studiului de obţinere a polietilenei era însă dificilă din cauza condiţiilor tehnice şi în primul rînd obţinea o presiune de 2000 at.

Datorită lucrărilor lui Ziegler şi colaboratorii a apărut în urmă cu 4 ani un nou procedeu de obţinere a polietilenei şi anume prin polimerizarea etilenei la presiune normală.

Un an mai tîrziu a apărut procedeul Phillips de polimerizarea etilenei la presiune medie, pe catalizatori solizi.

Aceste realizări ale ştiinţei au dat posibilitatea obţinerii aceluiaşi produs — polietilena — în condiţii mult mai uşoare şi ca atare mai accesibile.

În articolul de faţă ne vom ocupa de procedeul de polimerizare a etilenei la presiune normală cu derivaţi de etil-aluminiu. Lucrările lui Ziegler au un caracter general şi din ele

* Impreună cu colectivul format din : Topciu Alexandru, Opriş Maria, Şulimson Toni şi Cornea Lucian.

lipsesc unele indicații esențiale, necesare pentru a aprecia eficacitatea procedeului. În scopul cunoașterii în amănunt a polimerizării etilenei la presiune normală am întreprins o extindere și o aprofundare a lucrărilor publicate anterior.

Problema comportă două aspecte :

— studiul catalizatorilor

— studiul procesului de polimerizare.

Studiul catalizatorilor

Activarea moleculelor destul de inerte de etilenă, pentru a iniția în condiții foarte blînde legarea lor cap la cap în macromolecule, se poate face cu substanțe foarte reactive de genul complecșilor pe care-i formează tetraclorura de titan cu combinații organo-metalice.

În literatură se indică drept catalizatori ai polimerizării etilenei la presiune normală o gamă de compuși alchil-metalici derivați de la zinc, aluminiu [4], sodiu [5].

Din datele publicate pînă în prezent rezultă că în studiile făcute la polimerizare, alchilii de aluminiu au dat cele mai avantajoase rezultate.

Alchilii de aluminiu mai accesibili sînt :

— sesquiclorura de etilaluminiu (amestec de monoclorură de dietilaluminiu și diclorură de etilaluminiu)

— monoclorura de dietilaluminiu

— trietilaluminiu.

Literatura de specialitate conține un număr destul de redus de lucrări care să se ocupe de metodele de obținere a acestor substanțe.

Sesquiclorura de etilaluminiu

Această substanță este compusă dintr-un amestec de monoclorură de dietilaluminiu și diclorură de etilaluminiu.

Ea se obține [1] prin reacția între aluminiu și clorură de etil și este catalizată de sesquibromura de aluminiu.

$$3\ ClC_2H_5 + 2Al \rightarrow C_2H_5AlCl_2 + (C_2H_5)_2AlCl$$

Monoclorura de dietilaluminiu

După Grosse și Mavity [1] această substanță se poate obține prin trei căi :

a) Prin reacția între sesquiclorură de etilaluminiu și trietilaluminiu. Diclorura de etilaluminiu din sesquiclorură reacționează cu trietilaluminiu pentru a da monoclorură după reacția :

$$C_2H_5AlCl_2 + Al(C_2H_5)_3 \rightarrow 2\ AlCl(C_2H_5)_2$$

b) Prin reacția dintre clorura de etil și un aliaj de aluminiu-magneziu (69% aluminiu și 31% magneziu)

$$(2Al+Mg) + 4\ ClC_2H_5 \rightarrow 2(C_2H_5)_2AlCl + MgCl_2$$

c) Prin tratarea sesquiclorurii de etilaluminiu cu un metal alcalin

$$2AlC_2H_5Cl_2 + 3Na \rightarrow (C_2H_5)_2AlCl + Al + 3NaCl$$

Cantitatea de sodiu trebuie controlată cu grijă pentru a nu reacționa mai departe pînă la trietilaluminiu.

Ziegler și colaboratorii [2] obțin monoclorura de dietilaluminiu prin separare din sesquiclorură. Diclorura de etilaluminiu se leagă într-un complex nedistilabil cu clorura de sodiu. Reacția care are loc se poate formula :

$$C_2H_5AlCl_2 + (C_2H_5)_2AlCl + NaCl \rightarrow (C_2H_5)_2AlCl + [AlC_2H_5Cl_3]Na$$

Trietilaluminiu

Această substanță se poate obține prin două metode :

a) Sinteză directă din aluminiu, etilenă și hidrogen

b) Prin reacția între aluminiu și clorură, respectiv bromură de etil, se obține sesquiclorura respectiv, sesquibromura care reacționează cu sodiu trecînd în trietilaluminiu [1]

$$C_2H_5AlCl_2 + (C_2H_5)_2AlCl + 3Na \rightarrow Al(C_2H_5)_3 + 3NaCl + Al$$

Partea experimentală

Din punct de vedere economic, dintre catalizatorii expuși mai sus, cel mai interesant derivat este trietilaluminiul obținut prin sinteză directă. Din cauza condițiilor speciale impuse de reacție prepararea lui urmează să se facă într-o instalație metalică ; rezultatele acestor lucrări vor fi publicate ulterior. Lucrările noastre de laborator s-au concentrat în primul rînd asupra celorlalți catalizatori și în special asupra monoclorurii de dietilaluminiu cu care s-a făcut studiul polimerizării etilenei la presiune normală ca un model al polimerizării cu trietilaluminiu. S-au preparat și cantități de trietilaluminiu însă pe o cale indirectă.

Eficacitatea catalizatorilor preparați a fost verificată prin procesul de polimerizare după cum se va arăta în a doua parte a acestui articol.

În cele ce urmează vom arăta studiul făcut în laborator pentru prepararea celor 3 catalizatori.

Sesquiclorura de etilaluminiu

Pentru prepararea sesquiclorurei s-au încercat în laborator două variante :

— metoda cu clorură de etil lichidă în care reacția are loc la 40...50° și care este inițiată cu iod și bromură de etil.

—metoda cu clorură de etil gazoasă care folosește ca inițiator bromul și bromura de etil, temperatura reacției fiind de 80...120°C.

Ambele reacții s-au condus în atmosferă de clorură de etil ceea ce a permis un control al reacției, prin aceea că se urmărea ca absorbția să fie totală.

Încercările de înlocuire a bromului și bromurei de etil cu sesquiclorură, pentru inițierea

reacției cu clorură de etil gazoasă au arătat că această substanță poate funcționa ca inițiator numai cînd conține cantități mici de brom. Rezultatele obținute după cele două variante sînt practic identice în ceea ce privește randamentul calculat față de aluminiu și clorură de etil. După analizele noastre sesquiclorura preparată după prima variantă conține circa 48% monoclorură față de 45% în cazul al doilea. Cercetarea de laborator a arătat că metoda cu clorura de etil gazoasă este însă mai avantajoasă din punct de vedere al conducerii reacției. În prima metodă se introduce un lichid în amestecul de reacție aflat la o temperatură mult superioară punctului de fierbere al lichidului. Aceasta duce la o parțială vaporizare înainte de a avea loc absorbția în amestecul de reacție. Conducerea reacției după metoda a doua este mai ușoară : se barbotează clorura de etil gazoasă în amestecul de reacție. Această reacție se poate conduce continuu.

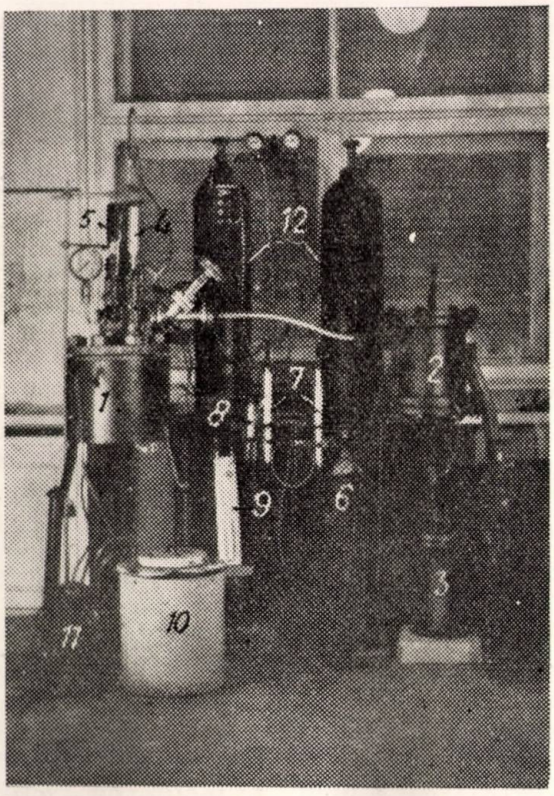


Fig. 1

1 — autoclava de sinteză ; *2* — filtru ; *3* — fiolă de colectare ; *4* — tub cu aliaj Al_2Mg ; *5* — fiolă cu sesquiclorură ; *6* — bombă cu C_2H_5Cl ; *7* — tuburi cu P_2O_5 ; *8* — închidere hidraulică ; *9* — manometru ; *10* — răcitor ; *11* — pompă de recirculație ; *12* — bombă cu azot.

Monoclorura de dietilaluminiu

Metodele încercate în laborator au fost :

— separarea monoclorurii din sesquiclorură prin legarea diclorurii cu NaCl, la circa 100° și decantarea stratului lichid de monoclorură.

— sinteza directă a monoclorurii prin reacția clorurii de etil gazoase cu un aliaj corespunzînd formulei : Al_2Mg.

Reacția s-a inițiat cu brom și bromură de etil sau cu sesquiclorură, iar barbotarea clorurei de etil s-a făcut la circa 100°C.

Studiul de laborator a demonstrat că sinteza directă este superioară din următoarele motive :

a) Metoda necesită o singură fază care corespunde de fapt primei faze (obținerea sesquiclorurii) de la metoda 1.

Separarea monoclorurii din sesquiclorură este greoaie pentru că nu se poate continua prepararea monoclorurii, prin reacția cu NaCl, fiind necesară o filtrare prealabilă a sesquiclorurii brute.

Prin urmare folosind sinteza directă eliminăm de fapt o operație de filtrare și reacția de 1 oră, la 100°C cu NaCl.

b) Randamentul calculat față de clorura de etil și aluminiu este net superior la sinteza directă și anume cca 50% transformare a clorurii de etil față de circa 30% la cealaltă metodă.

c) Complexul diclorurii de etil Al cu clorură de sodiu nu are nici o utilizare și trebuie descompus.

Această descompunere este de fapt o altă operație de lungă durată și care consumă cantități apreciabile de solvent hidrocarbonat și alcool.

d) După analizele făcute în laborator rezultă că produsele obținute prin cele două metode au aproximativ aceiași compoziție și anume circa 95% monoclorură restul fiind diclorură de etilaluminiu.

Atît monoclorura, cît și sesquiclorura s-au distilat în vid pentru obținerea unor produși puri. Sesquiclorura a fost distilată la 70...75°, la 5—8 mm Hg, iar monoclorura distilă la temperaturi apropiate (70 . . . 80° la 5 . . . 12 mm Hg). Rețeta de preparare a monoclorurii de dietilaluminiu prin sinteză directă a fost verificată pe o instalație metalică de laborator care este arătată în figura 1.

Trietilaluminiu

În laborator s-au făcut încercări de preparare din aluminiu și clorură de etil sau bromură de etil. Încercările de simetrizare a sesquiclorurii de etil Al cu Na nu au dat rezultate. Am reușit să preparăm trietilaluminiu numai prin simetrizarea sesquibromurii de etil Al cu sodiu metalic.

Sesquibromura de etil Al s-a obținut prin picurarea bromurei de etil peste șpan de aluminiu la temperatura de circa 40°. Inițierea reacției s-a făcut cu iod.

Trecerea la trietilaluminiu s-a făcut prin reacția sesquibromurii cu sodiu fin dispersat în xilen.

Reacția are loc prin introducerea treptată a unui amestec de sesquiclorură și xilen în dispersia de sodiu la circa 105°. Definitivarea reacției se face prin încălzire timp de 6 ore la 120°. Prin distilarea la 87 . . . 90° la 2 — 4 mm Hg s-a obținut trietilaliminiu pur, produs care la analiză nu a dat decît urme de clor.

Proprietăți

Sesquclorura de etilaluminiu, monoclorura de dietilaluminiu și trietilaluminiu sînt lichide sensibile la oxigen și la umiditate. Ele sînt

extrem de autoinflamabile şi explodează în contact cu apa. Inflamabilitatea lor se micşorează sensibil prin diluare cu solvenţi inerţi ca hidrocarburi, eteri [2,6].

Metode de analiză

Pentru analiza cantitativă a compuşilor alumino-organici sintetizaţi spre a fi utilizaţi drept catalizatori la polimerizarea etilenei s-au făcut încercări de dozare a clorului, aluminiului şi gazelor rezultate după descompunere.

După cum se ştie această analiză constă în măsurarea volumului de gaze rezultat la descompunerea substanţelor.

Descompunerea cu alcool izooctilic a dat volume de gaz mult mai mici decît cele calculate teoretic.

Volumele de gaz rezultate prin descompunerea cu butanol, etanol, s-au apropiat sensibil de cele calculate teoretic fără însă să obţinem valori care să ne permită să considerăm metoda pusă la punct.

Dozarea aliminiului s-a făcut cu oxină după descompunerea cu alcool izooctilic.

Deoarece procentul de aluminiu, atît în molecula de monoclorură, cît şi în cea de diclorură este foarte apropiat, compoziţia procentuală a unui amestec de monoclorură şi diclorură nu poate fi calculată prin dozarea aluminiului. Aceasta ne dă numai cantitatea totală de compuşi alumino-organici.

Singura metodă care ne-a permis să stabilim compoziţia amestecurilor de monoclorură şi diclorură a fost dozarea clorului.

Aceasta s-a făcut prin metoda Volhard, după descompunerea substanţei cu alcool izooctilic.

Procesul de polimerizare

În schema polimerizării la presiune normală se folosesc catalizatori de tipul R-Me în care R poate fi alchil, sau aril, iar Me poate fi aluminiu, indiu, galiu, beriliu, metal alcalin, etc.

Derivaţii de alchilaluminiu sau arilaluminiu reacţionează cu derivaţii halogenaţi ai titanului cum ar fi de exemplu $TiCl_4$.

După N a t t a [7] din reacţia MePh şi $TiCl_4$ s-ar forma un complex de forma X_nMePh.

N e n i ţ e s c u şi colaboratorii arată că este posibilă următoarea reacţie [5]

$$nRal + TiCl_4 \rightarrow R_nTiCl_{(4-n)} + nalCl \quad (n \leqslant 4)$$

În cazul formării complexului de forma X MePh Natta presupune un mecanism de reacţie anionic după următoarea schemă, formulată pentru propilenă :

1. **Iniţierea reacţiei :**

$$(X_nMePh \leftrightarrow X_nMe^{(+)}Ph^{(-)}) + CH_2 = CH - CH_3 \rightarrow$$

$$X_nMeCH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - C_6H_5 \leftrightarrow X_nMe^{(+)}CH_2^{(-)} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - C_6H_5$$

2. **Propagarea reacţiei :**

$$(X_nMeCH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - C_6H_5 \leftrightarrow$$

$$\rightarrow X_nMe^{(+)}CH_2^{(-)} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - C_6H_5) + nCH_2 = CH - CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow [X_nMeCH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - (CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}})_n - C_6H_5 \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow X_nMe^{(+)}CH_2^{(-)} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - (CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}})_n - C_6H_5]$$

3. **Terminarea reacţiei de polimerizare**

este posibilă fie prin transferul unui ion de hidrogen la catalizator,

$$[X_nMeCH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - (CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}})_n - C_6H_5 \leftrightarrow$$

$$\rightarrow X_n\,Me^{(+)}CH_2^{(-)} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}(CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}})_n - C_6H_5] \rightarrow$$

$$(X_nMeH \leftrightarrow X_nMe^{(+)}H^{(-)}) + CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - (CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}})_n - C_6H_5$$

fie cu transfer de monomer la catalizator :

$$[X_nMeCH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - (CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}})_n - C_6H_5 \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow X_nMe^{(+)}CH_2^{(-)} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - (CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}})_n - C_6H_5] +$$

$$+ CH_3 = CH - CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow (X_nMeCH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2}} \leftrightarrow X_nMe^{(+)}CH_2^{(-)} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2}}) +$$

$$+ CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - (CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}})_n - C_6H_5$$

N a t t a ajunge la următoarele concluzii :

a) Polimerizarea se iniţiază în cazul catalizatorilor preparaţi prin reacţia compusului de titan cu AlR_3, prin intrarea unei molecule de monomer între atomul metalic al catalizatorilor şi grupul alchilic sau arilic legat iniţial de aluminiu.

b) Prezenţa grupei vinilice terminale (la polipropilenă, prin hidrogenare se formează grupe izopropilice) şi prezenţa unei grupe benzilidenice (în cazul catalizatorului $TiCl_4 + AlPh_3$) demonstrează că în reacţia de creştere monomerul se inseră cu grupa vinilică la atomul metalic şi cu grupa $= CH_2R$ spre catena în creştere.

c) Deoarece greutatea moleculară vîscozimetrică a polimerilor obţinuţi cu $AlPh_3 + T.Cl_4$ este concordantă cu greutatea moleculară calculată pe baza grupelor C = C şi este inferioară celei calculate pe baza resturilor fenil prezente indică o reacţie de terminare a polimerizării care nu implică inactivarea catalizatorului.

Neniţescu şi colaboratorii [5] arată că sînt posibile atît mecanismul radicalic :

$$R - TiX_3 \rightarrow R. + TiX_3$$

cît şi cel anionic, mai puţin plauzibil însă :

$$R - TiX_3 \rightleftarrows R:^- + TiX_3^+$$

$$R:^- TiX_3^+ + CH_2=CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH_2-CH_2:^-) TiX_3^+, \text{ etc.}$$

Înainte de a aborda domeniul cercetării mecanismului de reacţie trebuia însă cunoscută şi stăpînită reacţia de polimerizare, era necesară cunoaşterea caracterului general cinetic al acestei reacţii şi asigurarea reproductibilităţii ei.

Încercări de laborator

Polimerizarea etilenei s-a făcut atît în aparatură de sticlă cît, şi în aparatură metalică fără a se observa vreo diferenţă.

Instalaţia de laborator este arătată în fig. 2.

Pentru polimerizare s-au încercat catalizatorii arătaţi în prima parte a articolului şi anume :

— trietilaluminiu
— monoclorura de dietilaluminiu
— sesquiclorura de etilaluminiu.

Ca scop al cercetărilor s-a propus :

— Cunoaşterea vitezei globale a reacţiei de polimerizare.
— Dirijarea greutăţilor moleculare.
— Stabilirea parametrilor pentru un consum minim de catalizator.

Ca mediu de reacţie pentru polimerizare s-au folosit următoarele produse :

— White-spirit, fracţiune 130...170°.
— Amestec de xilen, orto, meta, para.
— Benzină p. f. 70...120°C.
— Benzină p. f. 120...180°C.
— Ulei de parafină.

Tabela 1

Condiţii de reacţie

Nr. crt.	Catalizator		$TiCl_4$ g	TiCl	Benzină g	Solv. la prep complex cataliz g	g cat.
	Tipul	Cantitate g		Cataliz. moli			100 g polim
1	TEA	2,6	4,35	1	650	60	2,5
2	TEA	2,6	2,16	0,5	650	60	2,3
3	TEA	2,6	1,3	0,3	650	60	1,8
4	MCDA	2,6	3,8	1	650	60	3
5	MCDA	2,6	1,8	0,47	650	60	2,5
6	MCDA	2,6	0,7	0,185	650	60	2,5
7	SC	2,6	1,3	0,3	650	60	3

TEA = Trietilaluminiu, MCDA = monoclorură dietilaluminiu,
SC = sesquiclorura de etilaluminiu.

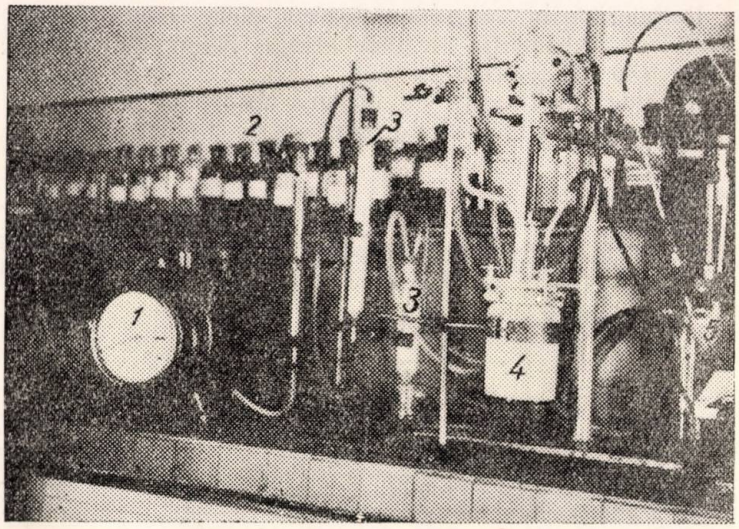


Fig. 2

1 — contor de gaze; *2* — turn cu SiO_2; *3'* — turn cu KOH; *4* — vasul de polimerizare; *5* — instalaţia de preparare a complexului de catalizator.

Anhidrizarea acestor derivate petrolifere s-a făcut prin distilare şi păstrare pe sodiu metalic.

În tabela 1 sînt arătate ca exemplu cîteva din polimerizările efectuate cu cei trei catalizatori, raporturile dintre mediu de reacţie şi catalizatori.

Complexul de catalizator cu $TiCl_4$ a fost preparat separat menţinîndu-se în timpul formării sale temperatura de 20°.

În timpul polimerizării s-au urmărit debitele de etilenă absorbită şi temperatura în vasul de reacţie.

În fig. 3 este arătată variaţia debitului şi a

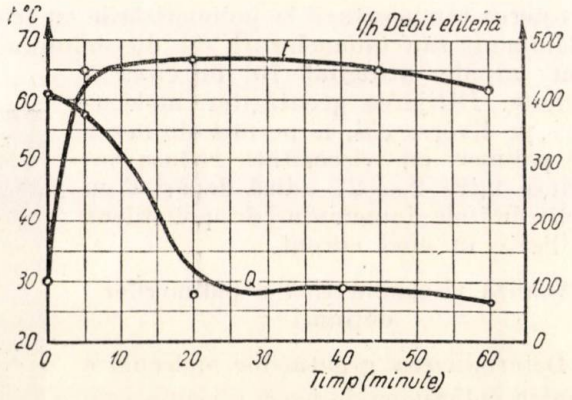


Fig. 3

temperaturii în funcţie de timpul de polimerizare în cazul folosirii trietilaluminiului.

În fig. 4 şi 5 sînt figurate aceleaşi variabile în cazul folosirii monoclorurii de dietilaluminiu respectiv a sesquiclorurii.

În cazul folosirii trietilaluminiului sau a monoclorurii absorbţia iniţială de etilenă este deosebit de puternică avînd valori de ordinul a 650 l/l solvent şi oră.

Polimerizările cu sesquiclorură merg ceva mai lent. Absorbția inițială atinge valori de circa 450 l/l solvent și oră.

Desigur, în funcție de etilena absorbită și temperatura în mediul de reacție este diferită.

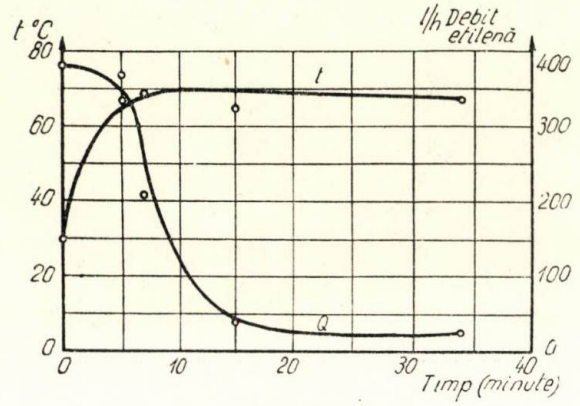


Fig. 4

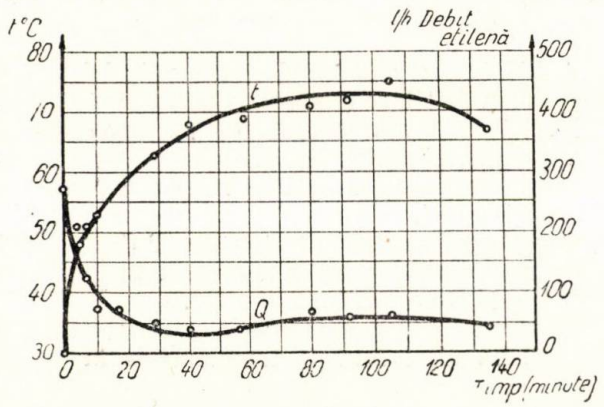


Fig. 5

Creșterea temperaturii la polimerizările cu trietilaluminiu sau monoclorură de dietilaluminiu sînt rapide atingînd 70° în circa 5 minute. Dirijarea greutăților moleculare, pe diverse căi, a permis obținerea de polimeri cu vîscozități reduse cuprinse între 2 — 27 adică depășind cu mult limitele domeniului de polietilene utilizate în mod curent.

Analiza vîscozimetrică a polimerilor obținuți

Determinarea greutăților moleculare pentru polietilena de joasă presiune este încă o problemă nerezolvată. Din indicațiile de literatură reiese că metode de determinare în cazul acestor polimeri sînt în curs [9]. Ca metodă de apreciere a caracteristicilor noilor polimeri Graus și Gaube propun folosirea așa numitei vîscozități reduse [10]. Aceasta se măsoară într-o soluție de 0,5% polimer în tetrahidronaftalină la 120° și se calculează cu ajutorul formulei următoare :

$$\eta_{red} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

η este vîscozitatea soluției
η_0 — vîscozitatea solventului
c — concentrația soluției în procente.

B e r t i și B u a [9] au utilizat ca metodă de apreciere a greutăților moleculare formula clasică de determinare a greutății moleculare pentru polietilena de presiune înaltă :

$$[\eta] = KM_n^{\alpha}$$

M — greutate moleculară medie numerică
$[\eta]$ — vîscozitatea intrinsecă
K — $1{,}18.10^{-3}$
α — 0,65

Constantele K și α sînt determinate osmometric. Vîscozitatea intrinsecă se calculează după procedeele clasice.

În cazul polietilenei de joasă presiune B e r t i și B u a propun dizolvarea polimerului la 135°C în tetralină. Alegerea temperaturii de 135°C este determinată exclusiv de faptul că polimerii de joasă presiune sînt mult mai greu solubili decît polimerii de înaltă presiune.

Pentru încercările noastre am ales metoda de determinare a vîscozităților intrinseci cu aparatul Ostwald calculîndu-se și vîscozitățile reduse. Instalația de laborator este arătată în fig. 6.

În modul de lucru s-au introdus două modificări și anume :

a) Solventul folosit nu a fost tetralina ci white-spirit.

b) Temperatura de măsurare a vîscozității a fost de 120° în loc de 135°C.

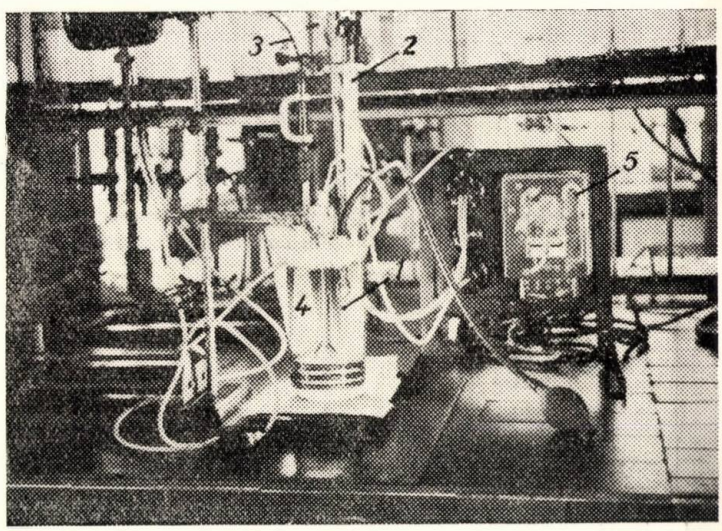


Fig. 6

1 — vîscozimetru ; *2* — termometru cu contact ; *3* — agitator *4* — baie de glicerină ; *5* — tablou de reglare automată a temperaturii.

Aceste modificări au fost necesare deoarece :

a) Nu dispunem de cantități suficiente de tetralină pentru determinări în serie.

b) Schimbarea solventului nu afectează determinarea vîscozității relative și deci nici a vîscozității intrinseci. Determinările făcute cu ambii solvenți au confirmat acest lucru.

c) Schimbarea temperaturii de lucru a fost determinată de utilizarea white-spiritului care are un punct de fierbere inițial de 130°C.

d) Utilizarea temperaturii de 120°C permite calcularea vîscozităților reduse și compararea lor cu datele din literatură.

Caracteristicile polietilenelor

În prezent se cunosc 3 tipuri de polietilenă :

— Polietilena de presiune înaltă (1000 — 2000 at).

— Polietilena de presiune medie (30—50 at).

— Polietilena de presiune joasă (1— 10 at).

Între aceste 3 tipuri de polietilene există deosebiri de structură chimică care au urmări

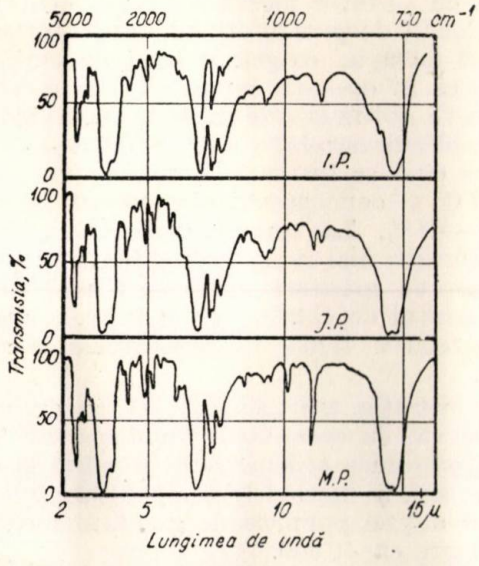


Fig. 7

în comportarea materialului la probele fizice.

În fig. 7 este figurat spectrul în infraroșu a celor 3 tipuri de polietilenă [11].

Se știe că grupele vinilice absorb în domeniul 10,1 — 11,0 μ, ramificațiile vinilice în domeniul 11,25 μ, iar dublele legături în domeniul 10,35 μ. De asemenea după S c h m i d t [11] grupele metil absorb în banda de 7,25 μ, iar grupele etil în banda de 15μ.

Se poate observa din analiza diagramei că polietilena de presiune înaltă are o ramificație structurală mult mai mare decît polietilenele de presiune medie și joasă. În tabela 2 sînt arătate cantitativ valorile ramificațiilor în polietilenă.

Tabela 2

Ramificațiile la 1000 atomic în polietilene

Denumirea	Total	Terminale	Ramificații metilice	Ramificații etilice
Polietilenă de presiune înaltă	21	4,6	2,5	14,4
Polietilenă de presiune medie	<1,5	<1,5	—	<1
Polietilenă de presiune joasă	3	~2	—	1

În tabela 3 sînt arătate după V e r n o n și P e k e [12] caracteristicile mecanice ale polietilenelor. Pe ultima linie sînt indicate caracteristicile mecanice ale polietilenelor de presiune joasă obținute la noi.

Din analiza tabelei 3 se poate vedea că polietilena de presiune joasă preparată la noi are caracteristici fizice corespunzătoare cu cele indicate de literatură.

Polimerii fabricați au fost încercați și la prelucrare. Au fost obținute foi de 0,2 — 0,5 mm prin vălțuire directă, plăci de 1— 2 mm prin presare, tuburi și cabluri prin extrudere. Încercări de injectare au permis obținerea de obiecte corespunzătoare.

Concluzii asupra polimerizării etilenei cu derivați de etilaluminiu

1. Polimerizarea etilenei este posibilă cu toți cei 3 catalizatori : trietilaluminiu, monoclorura de etilaluminiu și sesquiclorura de etilaluminiu.

2. Dirijarea greutăților moleculare este posibilă în limite largi.

3. Consumurile specifice de catalizatori sînt cuprinse între 1,85 — 3%.

4. Polimerii obținuți au vîscozități intrinseci cuprinse între 1— 10, respectiv vîscozități reduse între 2 și 27.

5. Polimerii sînt corespunzători pentru prelucrarea prin vălțuire, presare, extrudere, sau injecție.

Caracteristicile fizice ale polietilenei *Tabela 3*

Denumirea	Densitatea	Cristalinitate %	Temp. înmuiere °C	Rezistența la tracțiune kg/cm²	Alungirea %
Polietilenă de presiune înaltă	0,92	65	105	143	500
Polietilenă de presiune medie	0,95—0,96	95	127	180—390	20
Polietilenă de presiune joasă	0,94—0,95	85	124	—	100
Polietilenă de presiune joasă fabricată la ICECHIM	0,94—0,95	—	—	250—330	125—440

Bibliografie

1. *Grosse V.* şi *Mavity J.* Journal of Org. Chem., V, 1940, 106 — 121
2. *Ziegler K.* şi *Martin H.* Makromolekulare Chemie, 1956, martie, 186.
3. *Ziegler K.* şi colaboratorii Annalen der Chemie, Band 589 Heft 2, 1954, 91 — 162.
4. *Ziegler K.* şi colaboratorii Angewandte Chemie, 67, 1955, oct., 541 — 636.
5. *Nenițescu C. D., Huch C.* şi *Huch Al.* Angewandte Chemie nr. 13 (iulie), 1956, 438.
6. *Ziegler K.* Brennstoff Chemie, 11 — 12, 1952, 198.
7. *Natta G.* Chem. et Ind. 37, 888, 1955.
8. *Natta G. Pino P., Mantica E., Mazzanti G. Peraldo M.* La Chimica e l'Industria XXXVIII, 124 — 7, 1956.
9. *Lamberto Berti, Ettero Bua* La Chimica e l'Industria, XXXVIII, nr. 6, 1956, 466 — 73.
10. *Grams E., Gaube E.*, Angew. Chem. 67, nr. 19/20, 548—56 1955.
11. *Smith D. C.* Ind. Eng. Chem. 48, nr. 7 (iulie), 1956, 1161 — 4.
12. *Vernon J., R., Peke P. J.*, Ind. Eng. Chem. 48, nr. 7 (iulie), 1956, 1155 — 1161.

POLIMERIZAREA ETILENEI CU CATALIZATORI DE OXIZI METALICI

DR. I. CHICOŞ, MIHAIL, P. CORLĂTEANU

DATELE de literatură din anul 1955, lăsau să se întrevadă posibilitatea obținerii polietilenei, folosind catalizatori pe bază de oxizi ai metalelor de tranziție, reacția avînd loc într-un solvent organic, la presiuni cuprinse între 30 — 70 at. Dintre acești catalizatori, acela folosit de Phillips Petroleum Co părea să dea posibilitatea obținerii unei polietilene cu calități superioare, cum se va vedea din datele de literatură ce se citează mai jos. Phillips folosește un catalizator pe bază de trioxid de crom şi polietilena produsă prin procedeul respectiv este cunoscută sub denumirea de „Marlex 50".

Privitor la procedeul de fabricație în sine, datele de literatură sînt destul de rare şi sumare. O serie de publicații [1, 2, 3,] arătau doar că Phillips a pus la punct un nou tip de polietilenă îmbunătățită, printr-un procedeu de joasă presiune, produsul purtînd denumirea „Marlex" şi că operația de polimerizare are loc la temperatura de 310°F şi 500 p. s. i., într-un diluant parafinic, cum ar fi pentanul. Catalizatorul este oxid de crom pe un suport de silice-alumină.

Într-un articol [4] se arată că Phillips Petroleum Co a pus la punct un procedeu care este descris în brevetul belgian nr. 530.617, utilizînd drept catalizator oxidul de crom hexavalent, depus pe un suport constituit din 90% silice şi 10% alumină. Temperatura de lucru este 155°C şi presiunea necesară pentru a menține solventul (pentan, octan) în stare lichidă, care poate varia între 7-35 at. N a t t a [5] arată că s-a preparat catalizatorul de CrO_3 pe silice-alumină, după brevetul lui Phillips (cererea de brevet australian nr. 6367/955), impregnînd un suport de silice-alumină cu o soluție apoasă de 0,8 *n* anhidridă cromică şi supunîndu-l activării succesive cu aer lipsit de umiditate, la temperaturi între 500°...600°. N a t t a a folosit catalizatorul la polimerizarea propilenei, solventul fiind heptan normal.

C l a r k şi colaboratorii săi [6] fac o dare de seamă asupra sistemelor de polimerizare a etilenei în laborator, cu catalizator de CrO_3, arătînd că reacția poate fi realizată în reactor cu pat fix de catalizator şi pe şarje, în autoclavă cu agitator mecanic, folosind catalizator fin. Condițiile pentru etilenă cer să nu conțină vapori de apă, oxigen şi oxid de carbon. Ei arată că în operația cu pat fix de catalizator polimerii obținuți sînt sfărîmicioşi, avînd greutăți moleculare relativ scăzute (5000 — 20000), atunci cînd se lucrează la temperaturi de 150 ...180°C şi concentrații ale etilenei în solvent de 2 — 4%. La temperaturi mai scăzute şi concentrații mai ridicate de etilenă, se produce polimer cu greutate moleculară mai ridicată, însă stratul de catalizator se înfundă după un timp relativ scurt de funcționare a reactorului.

În operația tip „slurry" ce se execută în autoclavă, cu catalizator fin dispersat în solvent, presiunea etilenei este crescută la 400 — 500 p. s. i. şi lucrînd la temperaturi sub 150°C se pot obține polimeri de greutate moleculară mai mare ca 40 000.

Cu privire la compoziția catalizatorului se arată că el este constituit dintr-un suport de silice-alumină activat cu CrO_3. Conținutul în crom al catalizatorului este cuprins între 2—3%, iar suportul poate fi un catalizator de cracare, din silice-alumină, în raport de 90 :10.

Factorii care determină greutatea moleculară a polietilenei obținută prin acest procedeu sînt : temperatura de activare a catalizatorului, temperatura şi presiunea de reacție. Astfel, a fost stabilit de către autori că greutatea moleculară descreşte cu cît creşte temperatura de activare a catalizatorului şi temperatura de reacție, şi creşte cu presiunea. Rezultate bune au fost obținute cu catalizatori activați la 486...510°C, efectuînd polimerizarea la temperaturi sub 140° şi presiuni de 400 — 500 p. s. i.

Într-un articol în care este tratată problema polietilenei de densitate ridicată, autorii [8]

trec în revistă procedeele de obținere a polietilenei care sînt :

Procedeul	Catalizatorul	Domeniul densității produsului
1. Înaltă presiune	radicali liberi	0,900 — 0,955
2. Joasă presiune	oxizi pe suport	0,955 — 0,970
3. Joasă presiune	metal-alchili	0,945 — 0,955

Procedeul nr. 1 este acel descoperit de I. C. I., procedeul nr. 2 este descris de patentele lui Phillips Petroleum Co și Standard Oil of Indiana și al treilea este procedeul Ziegler.

Cu privire la procedeul Phillips se arată că patentele publicate menționează drept catalizator activ, oxidul de crom în stare subhexavalentă. Acesta este suportat pe silice-alumină activată cu abur și este necesar ca o parte din crom să fie în stare hexavalentă, deoarece altfel nu se produce polimerizarea. Catalizatorul poate fi activat mai departe cu un oxid metalic cum ar fi oxidul de stronțiu.

Polietilena obținută cu catalizatori pe bază de CrO_3 are o structură lineară, cu un minimum de catene laterale, prezentînd la una din extremitățile lanțului polimer o dublă legătură și eventual cîteva duble legături repartizate în lungul lanțului [4]. După o prezentare făcută de revista Angewandte Chemie din decembrie 1956 [9], polietilena Phillips pare să fie o polietilenă, potrivită pentru toate scopurile, avînd rezistență la rupere ridicată și mică permeabilitate pentru lichide și gaze. Conține 95% părți cristaline, are o rezistență la rupere de 385kg/cm² și o alungire cu 20% mai mare ca a polietilenei Ziegler. Constanta dielectrică ar fi mai ridicată ca a polietilenei de înaltă presiune, așa încît poate fi folosită în bune condiții pentru izolare electrică. Solubilitatea sa în hidrocarburi halogenate este mică chiar la temperaturi mai ridicate. Este ceva mai rigidă decît polietilenele obținute prin celelalte procedee arătate. Poate fi plastifiată cu polietilenă de înaltă presiune, polibutadienă și poliizobutilenă. De asemenea se poate amesteca cu ulei mineral în proporție de circa 30%.

Se poate folosi la producerea de obiecte formate prin injecție, extrudere, formare în vid și sudură. Domeniile de aplicare sînt acele unde se cere rezistență la temperatură mai ridicată, rigiditate crescută, tenacitate, rezistență mecanică, rezistență chimică și permeabilitate scăzută la lichide și gaze [7]. Se poate utiliza pentru filme pînă sub 0,0025 cm grosime și chiar pentru fibre. Poate să devină de asemenea interesantă pentru produse textile, acoperitor de perne pentru auto, pînze de filtru, frînghii și plase de pescuit [9].

Acest procedeu de obținere a unei polietilene cu proprietăți superioare apare deosebit de interesant, din următoarele motive :

1. Polimerizarea nu necesită presiuni ridicate ca în procedeul I.C.I.

2. Catalizatorii solizi pe bază de oxizi metalici sînt în orice caz mai ușor de obținut decît catalizatori metal-alchilici, utilizați în polimerizarea la presiune normală, iar manipularea și conservarea lor nu prezintă niciun pericol.

3. Polimerul s-ar putea obține într-un grad de puritate ridicată, ceea ce este important pentru folosirea lui la izolare electrică.

Cantitățile de polietilenă tip Phillips, ce ar urma să se fabrice în S.U.A., în anul 1957, rezultă din tabela de mai jos [10].

Neavînd posibilitatea de a cunoaște pînă acum acest material, care nu a intrat încă în producție de masă, ne-am hotărît să verificăm posibilitatea polimerizării etilenei cu catalizatori de oxizi metalici.

Prepararea catalizatorilor

Pentru prepararea catalizatorilor am folosit ca suport un catalizator de cracare pe bază de silice—alumină, în raportul 90 :10. Prepararea suportului s-a făcut prin coprecipitare și după spălare s-a granulat prin extrudere. După uscare la temperatura camerei, s-a uscat în etuvă la 110°. Activarea suportului s-a făcut la 550 ... 560°C, în curent de aer uscat. Verificarea activității suportului s-a făcut prin determinarea *p*H-ului, conform metodei lui C.I. P l a n k [11]. Suporții folosiți au avut *p*H cuprins între 5 și 5,15.

Impregnarea cu crom s-a făcut prin imersarea suportului în soluții 4—6% CrO_3. Excesul de soluție era apoi îndepărtat și după uscare, mai întîi pe baie de apă, catalizatorul era uscat în etuvă la 110°. Catalizatorul impregnat și uscat era supus activării prin încălzire la 500°, timp de 5 ore, în curent de aer uscat.

Intreprinderea	Procedeul	Capacitatea Pounds/an	Data intrării în funcțiune
Carbide and Carbon Chemical Institute W. Va	Ziegler și Phillips	55 000 000	Primul trimestru și al doilea trimestru 1957
Phillips Chemical Co	Phillips	110 000 000	mai tîrziu în 1957
Celanese Corp. of America	Phillips	40 000 000	începutul 1957
Polimer Chemicals Div	Phillips	50 000 000	mijlocul 1957

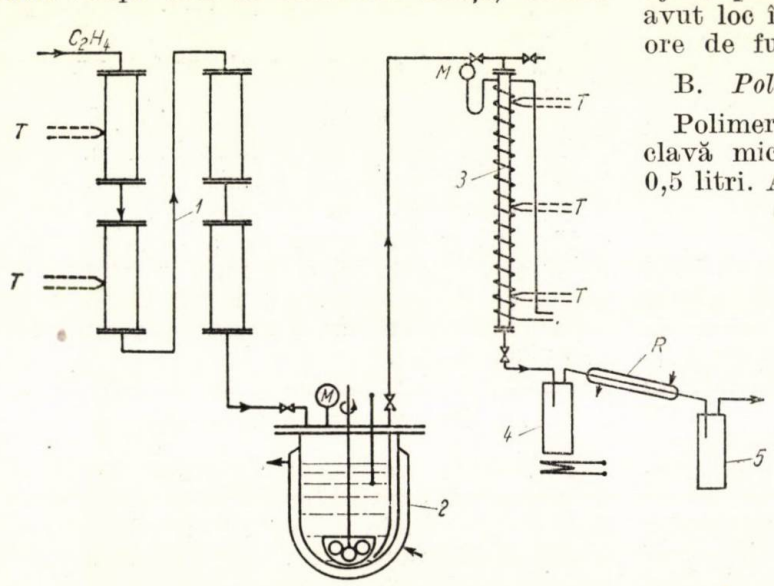
În cazul cînd s-au preparat catalizatori multicomponenți, activați și cu alți oxizi metalici, activarea suportului cu oxizii respectivi, preceda impregnarea și activarea cu crom.

Polimerizarea

Trebuie să menționăm că încercările noastre de polimerizare datează numai de cîteva luni. Incercările s-au făcut pe o instalație semicontinuă și pe una discontinuă.

A. *Incercările făcute în instalația semicontinuă cu pat fix de catalizator.*

Schema instalației este dată în schița alăturată. După cum se vede din schiță, etilena



Schema instalației de polimerizare semicontinuă a etilenei

1 — tren de purificare; *2* — autoclavă în care se dizolvă etilena; *3* — reactor cu pat fix de catalizator; *4* — vas de prinderea solventului ce conține polimer; *5* — vas de prinderea solventului evaporat în *4*; *M* — manometru; *R* — refrigerent; *T* — termoelement.

trece mai întîi printr-un tren de purificare, pentru îndepărtarea oxidului de carbon, oxigenului, bioxidului de carbon și apei, după care se solvă în solventul aflat în autoclava cu agitator, la o temperatură egală cu aceea din reactor.

Dizolvarea etilenei s-a făcut la presiunile de lucru corespunzătoare unui program propus.

Reactorul constituit dintr-o țeavă V2A cu diametru interior 17 mm și lungimea 900 mm, s-a încărcat cu 100...130 cm³ catalizator, completîndu-se cu solvent pînă la partea superioară.

După atingerea temperaturilor de lucru, se începe trecerea prin reactor a solventului care conține etilenă dizolvată.

Din lichidul scos continuu din reactor, se separă la răcire, polimeri solizi care se filtrează și se usucă.

În cazul cînd solventul avea o temperatură de fierbere sub circa 130°, lichidul ce ieșea din reactor se prindea într-un vas mai mare prevăzut cu refrigerent descendent în care se condensa solventul ce se evapora la ieșirea din reactor.

În pat fix s-a lucrat la temperaturi de 120°; 132° și 150° și presiuni de 35, 40 și 45 at. Ca solvent s-a folosit white-spirit și o fracție de benzină, special purificată și cu punct de fierbere 94...103°. Vitezele spațiale orare au fost de 4 și 6.

Încercările făcute în reactor cu pat fix de catalizator au confirmat datele de literatură după care, prin operare în pat fix se obțin polimeri cu greutate moleculară sub 20 000 și că, operația nu poate fi continuată mai mult timp, căci reactorul se înfundă. În cazul nostru, greutățile moleculare ale polimerului obținut au ajuns pînă la circa 16 000, iar înfundările au avut loc în cîteva cazuri, chiar numai după 2 ore de funcționare.

B. *Polimerizarea în instalație discontinuă*

Polimerizările au fost făcute într-o autoclavă mică, din oțel V2A, cu capacitate de 0,5 litri. Autoclava era fixată într-un leagăn de agitare, avînd încălzire electrică și o serpentină de alimentare cu etilenă, în timpul reacției.

Ca solvent s-au folosit atît heptanul, cît și o fracțiune de benzină complet dezaromatizată, cu interval de fierbere 94...103°. Temperatura de lucru era de 130...135°, iar presiunea etilenei de 32—36 at.

Solventul în cantitate de 200 cm³, era introdus în autoclavă, după care se adăuga catalizatorul în cantitate de 5 g. După închiderea autoclavei și purjarea aerului cu etilenă, se începea agitarea, încălzindu-se la circa 130°. Odată ajuns la această temperatură, se începea introducerea înceată a etilenei, astfel că presiunea de lucru era atinsă în 40—45 minute.

De obicei reacția începea în timpul introducerii etilenei și continua cu o viteză apreciabilă timp de încă 3 — 4 ore, după care viteza de reacție se micșora treptat, putînd totuși dura chiar mai mult decît 12 ore. Cînd durata de polimerizare este mult prelungită se pot obține în jur de 18 — 20 g polimer pentru 100 cm³ solvent introdus în autoclavă. În aceste condiții, după oprire și răcire, în autoclavă se găsește o masă solidă de polimer și catalizator, în care solventul este complet absorbit.

Din masa scoasă din autoclavă se recuperează solventul prin încălzire într-un balon prevăzut cu refrigerent descendent. Amestecul de polimer și catalizator se extrage mai departe la cald, prin fierbere repetată cu cîteva porțiuni dintr-o fracțiune superioară de petrol (ex. white-spirit). De fiecare dată solventul fierbinte cu polimer, se filtrează printr-o pîlnie încălzită. Prin răcirea filtratului, polimerul solid se

separă cantitativ. Se filtrează şi polimerul rămas pe filtru se spală cu benzină şi se usucă în etuvă sub 100° sau cu raze infraroşii.

Contrar datelor de literatură, noi am constatat că greutăţile moleculare ale polimerilor obţinuţi, cu catalizatori de silice-alumină activată numai cu oxid de crom, sînt mici şi produşii sînt casanţi. Cu ajutorul unor catalizatori, ce conţin pe lîngă oxid de crom şi alţi oxizi metalici, am reuşit însă să obţinem polimeri cu proprietăţi mecanice bune şi cu greutăţi moleculare cuprinse între 30 000 — 70 000.

În afară de experienţele tip, de polimerizare cu 5 g catalizator în 200 cm^3 solvent, s-au făcut încercări de polimerizare şi cu rapoarte mărite de catalizator : solvent, obţinîndu-se polimeri de aceeaşi calitate.

Presiunea de lucru a fost menţinută în toate cazurile, între 32 — 36 at şi s-au obţinut 250 — 400 g polimer/litru catalizator/oră.

Încercările noastre continuă pe bază de catalizatori cu diferiţi oxizi metalici şi diferiţi suporţi.

Bibliografie

1. *** The Rubber and Plastics Age 1955 nr. 5 pag. 261.
2. *** Chemical and Engineering News 1955, 2377.
3. *** Chemical Engineering 1955, (oct.), pag. 60.
4. *Remond J.*, „La fabrication du Polyetilene a basse pression" Revue de Produits chimiques, 1955, pag. 609.
5. *Natta G.* şi colaboratorii, „Polimerizarea stereospecifică a α-olefinelor" La Chimiea e L'Industria 1956, pag. 124.
6. *Alfred Clarck* şi colaboratorii, „Marlex Catalyst System" Ind. Eng. Chem. 1956, 1152.
7. *** Chemical and Engineering News 1956, pag. 1997.
8. *Gourlay J. S.* şi *Jones M.* „High-Densyty Polythen" Plastics (London) 1956 (dec.), pag, 353 ; British Plastics 1956 (dec.) pag. 446.
9. *** Angewandte Chemie 1956 (dec.) pag. 353.
10. *** Chemical and Eng. News 1957 (ianuarie), pag. 23.
11. *Plank C. I.*, Analitical Chemistry 1952 (aug.), pag. 1304.

CU PRIVIRE LA O NOTĂ A PROF. K. ZIEGLER

În numărul din 7 iulie 1956 al revistei Angewandte Chemie [1] *prof.* C. D. Neniţescu, *ing.* Cireşica Huch *şi ing.* Alex. Huch *au publicat o notă intitulată: „Despre polimerizarea la presiunea normală a etilenei cu alchili-zinc şi -sodiu", al cărui conţinut coincide în esenţă cu nota publicată de aceiaşi autori în revista noastră* [2]. *In numărul din 15 septembrie 1956 al revistei Angewandte Chemie, prof.* K. Ziegler [3] *a publicat unele „Observaţii" la nota de mai sus a prof.* C. D. Neniţescu. *Publicăm mai jos în întregime atît „Observaţiile" prof.* K. Ziegler *cît şi răspunsul prof.* C.D. Neniţescu *aşa încît cititorii noştri să-şi poată face o părere exactă şi completă despre faptele în discuţie.*

Redacţia

DESPRE POLIMERIZAREA LA PRESIUNEA NORMALĂ A ETILENEI CU ALCHILI-ZINC ŞI -SODIU

(Observaţii la nota cu acelaşi titlu de C. D. Neniţescu, Cireşica Huch şi A. Huch [1]

Prof. dr. K. ZIEGLER

În comunicarea „Procedeul de la Mülheim de polietilenă la presiunea normală", pe care am publicat-o în această revistă [4] de mai puţin de un an împreună cu E. Holzkamp, H. Breil şi H. Martin în urma unei conferinţe ţinută la 14 sept. 1955 la München, se găseşte la pag. 547, coloana din stînga, paragraful 4 fraza : „*Dl. Breil a arătat în lucrarea sa de diplomă în legătură cu primele sale încercări că este posibil să se transforme în substanţe cu activitate de polimerizare în special tetraclorura de titan folosind agenţi de reducere cu totul diferiţi, fără utilizarea de alchili de aluminiu, respectiv bine înţeles şi a altor alchili metalici**".

Mai departe se găseşte pe aceiaşi pagină, în coloana din dreapta, paragraful 2, cu ocazia discuţiei unui brevet englez al firmei Du Pont, fraza : „*Acum este curios că în acest brevet sînt numite şi toate metalele grele, ca* Ti, Cr, V, *ale căror combinaţii cu aceleaşi combinaţii alchilice ale metalelor alcaline**), *magneziului sau zincului**) *dau, potrivit rezultatelor noastre**), *fără nici o dificultate catalizatori buni. Numai că metalele sînt recomandate ca optime, la un loc greşit, anume la activarea sistemelor Redox*!" Sensul acestor fraze era greu de înţeles greşit.

Din acestea rezultă în mod clar că şi compuşii alchilici ai altor metale decît aluminiul dau cu clorura de titan (de altfel bine înţeles şi cu compuşii altor metale grele) catalizatori de polimerizare pentru etilenă. Întrebuinţarea alchililor de zinc (şi a compuşilor organici de magneziu) este descrisă în brevetul meu belgian 534888, iar aceea a alchililor de sodiu în brevetul meu belgian 543913.

Stadiul cunoştinţelor noastre din primăvara 1954 privitor la alchilii metalici este rezumat în lucrarea de diplomă Breil [5] în forma următoarei reguli :

„*Dacă se amestecă compuşi organici ai metalelor litiu, sodiu (potasiu, rubidiu, cesiu*?) *(beriliu*?) *magneziu (calciu, stronţiu, bariu*?) *zinc, (cadmiu, mercur*?) *aluminiu (galiu, indiu*?) *cu compuşi ai metalelor din grupele secundare*

* Pasagiile cursive nu sînt în original.

4, 5 şi 6 ale sistemului periodic se obţin „catalizatori micşti organo-metalici" pentru polimerizarea etilenei mai mult sau mai puţin activi".

În pasagiul de mai sus sînt trecute în paranteză sau prevăzute cu puncte de întrebare acele metale ale căror compuşi organici nu fuseseră încă experimentaţi la vremea aceea (iunie 1954).

Institutul meu trebuie să exercite în momentul de faţă reţinere la publicarea dezvoltată a rezultatelor sale. Acela care, stimulat de prima noastră comunicare, începe să lucreze în acest domeniu, va păşi într-un domeniu deja rezervat. Aşa au păţit şi autorii romîni menţionaţi în titlu.

În încheiere mai observăm că bine înţeles nu am lăsat nestudiată nici problema naturii catalizatorului şi a mecanismului de formarea polietilenei. Substanţele negre care se formează la sfîrşit în cazul limită din $TiCl_4$ şi alchili metalici de felul menţionat mai sus şi un exces arbitrar de alchili metalici, conţin Ti^{II} : Ti^{III} în raportul 1 : 1. Problema generală a noilor catalizatori nu este însă epuizată prin această constatare.

RĂSPUNS LA OBSERVAŢIILE LUI K. ZIEGLER PRIVIND NOTA:

„DESPRE POLIMERIZAREA LA PRESIUNEA NORMALĂ A ETILENEI CU ALCHILI-ZINC ŞI -SODIU" de C. D. Nenițescu, Cireşica Huch şi A. Huch [1]

C. D. NENIŢESCU

În observaţiile sale neuzuale [3] prof. Ziegler arată că prin lucrarea noastră [1] am pătruns într-un domeniu rezervat al D-sale şi totodată lasă să se înţeleagă că rezultatele publicate de noi erau cunoscute anterior. Ne vedem obligaţi să luăm o poziţie categorică împotriva ambelor acestor afirmaţii.

Pentru a arăta prioritatea folosirii alchilzincului şi - sodiului, prof. Ziegler se sprijină pe trei citate din lucrările D-sale şi menţionează două brevete.

Primul citat arată că se poate transforma tetraclorura de titan în catalizatori de polimerizare pentru etilenă folosind agenţi de reducere (nenumiţi) alţii decît alchilii de aluminiu respectiv alţi alchili metalici. Înţelesul pe care prof. Ziegler vrea să-l dea acestui citat este că alţi alchili metalici au fost folosiţi efectiv şi că aceştia sînt alchilii de zinc şi de sodiu. Nu sîntem singurii care nu am dat acestui pasaj o asemenea interpretare şi de asemenea nu sîntem singurii care am considerat folosirea de către noi a alchil-sodiului, drept promotor de polimerizare a etilenei, ca o noutate [6].

Cel de al doilea citat este un fragment dintr-un pasaj mai mare [7]. Dacă se citeşte textul în întregime apare un înţeles schimbat. În acest pasaj*) prof. Ziegler vorbeşte de un brevet al firmei Du Pont, *anterior lucrărilor sale*, a cărui „idee inventivă" este provocarea polimerizării *etilenei lichide* (*deci la presiune*; sub punctul critic) cu alchiluri de Li, Na, K, Mg şi Zn. Nu numai din cauza condiţiilor de lucru mult deosebite de cele folosite de prof. Ziegler şi colaboratorii săi, dar şi din cauza interpretării greşite a rolului jucat de metalele grele, Ti, Cr, V, prof. Ziegler consideră că acest brevet anterior nu atinge invenţia sa. Din aceleaşi motive acest brevet nu constituie o prioritate nici pentru modesta noastră contribuţie la această problemă, deoarece, întocmai ca şi Ziegler, noi am lucrat cu *etilenă gazoasă*, la presiunea atmosferică.

Al treilea autocitat al prof. Ziegler se referă la lucrarea de diplomă a elevului său dr. Breil, lucrare (probabil manuscrisă) depusă la Universitatea din Bonn în iunie 1954. N meni nu poate presupune că am fi putut avea cunoştinţă de această lucrare, care de altfel nu este o publicaţie în sensul curent al cuvîntului.

În ce priveşte brevetul belgian nr. 543913 al prof. Ziegler (brevet de perfecţionare la brevetul de invenţie nr. 534888) pe care ni l-am putut procura recent, este de remarcat că cererea pentru obţinerea acestui brevet a fost depusă la oficiul de brevete din Bruxelles, la 23 decembrie 1955, adică numai cu trei luni înainte de terminarea lucrării noastre (cererea noastră de brevet este din 1 aprilie 1956) şi prin urmare era imposibil să avem cunoştinţă despre conţinutul acestui brevet, chiar dacă am fi cunoscut existenţa sa.

Citirea brevetului nr. 543913 arată însă că el se referă de fapt la un alt procedeu. Se descrie în acest brevet numai polimerizarea etilenei cu butil-litiu, *la 80 at*, în timp ce *alchil-sodiul este folosit numai sub formă de complecşi cu alchil-aluminiu*, cu formula $NaAlR_4$ sau $NaHAlR_3$.

*) Redăm în întregime acest pasaj: „Într-un brevet Du Pont cerut încă în 1938, inventator L. M. Ellis (U.S.P. 2212155) se polimerizează cu alchili-litiu şi un contact de hidrogenare, de ex. cu nichel sau NiO pe kieselgur. Mai departe în brevetul englez Du Pont (E. P682420) deja menţionat a cărei idee inventivă este provocarea polimerizării în etilenă lichidă la temperatură joasă, pe lîngă iniţierea Redox exemplificată prin mulţi catalizatori metalici, se face şi propunerea de a combina combinaţii organice ale metalelor Li, Na, K, Mg, Zn — aluminiul nu este menţionat în mod expres — cu metale ale grupei 8 şi ale subgrupei 1. Cele două exemple sărăcăcioase se referă la nichel şi cupru. Se capătă impresia că descoperitorii de la Du Pont au extins puţin brevetul menţionat mai sus a lui Ellis şi „spre mai multă siguranţă" au mai inclus în brevetul lor şi această curioasă metodă de polimerizare în etilenă lichidă.

Acum este curios că în acest brevet sînt numite şi toate metalele grele, ca Ti, Cr, V, ale căror combinaţii cu aceleaşi combinaţii alchilice ale metalelor alcaline, magneziului sau zincului dau, potrivit rezultatelor noastre, fără nicio dificultate, catalizatori buni. Numai că metalele sînt recomandate ca optime, la un loc greşit, anume la activarea sistemelor Redox! Cînd am devenit atenţi asupra acestui lucru am tras întîi o mică spaimă deoarece la o lectură superficială acest detaliu nu se observă imediat.

Nu se descrie nici o polimerizare a unei olefine cu vreun alchil-sodiu, de forma RNa.

Din cele de mai sus rezultă, contrar părerii exprimate de prof. K. Ziegler, că posibilitatea de a polimeriza etilena cu alchili-sodiu şi tetraclorură de titan, *la presiunea normală*, nu reieşea din nici o publicaţie anterioară notei noastre din Angew. Chemie [1] şi nici în brevetul belgian nr. 543913 nu se revendica acest procedeu.

Într-un articol apărut în ianuarie 1956 [8], Ziegler afirmă: „nu va fi uşor să se găsească catalizatori mai simpli şi ieftini" decît alchil-aluminiu. Credem că alchil-sodiul se compară în mod avantajos cu alchil-aluminiu.

Să ne fie permis să nu fim de acord nici cu părerea emisă de prof. Ziegler că toţi cei ce se vor ocupa de acum înainte de reacţia de polimerizare a etilenei la presiune joasă pătrund într-un domeniu rezervat D-sale [9]. Dimpotrivă credem că este inevitabil ca o descoperire atît de importantă ca aceea a prof. Ziegler să stimuleze noi cercetări în lumea întreagă. Prin acestea, meritele mari pentru ştiinţă ale prof. Ziegler nu sînt prin nimic micşorate ci dimpotrivă recunoscute şi confirmate. Din acest motiv, această ieşire publică a prof. K. Ziegler rămîne pentru noi neînţeleasă.

Bibliografie

1. *Neniţescu C. D., Huch C.* şi *Huch A.* Angew. Chemie *68* 438, 1956.
2. *Neniţescu C. D., Huch C.* şi *Huch A.*, Revista de Chimie *10*, 3, 1956.
3. *Ziegler K* . Angew. Chemie *68*, 581, 1956.
4. *Ziegler K., Holzkamp E., Breil H.* şi *Martin H.*, Angew. Chemie *67*, 541, 1955.
5. depusă în iunie 1954 la Universitatea din Bonn.
6. v. de ex. revista „Chemical Age" *75*, 107, 1956; „Industrial kaleidoscope digest" *3*, 158, 1956 şi „Revue des Produits Chimiques" *1234*, 56, 1957.
7. *Ziegler K.* şi colab., Angew. Chemie *67*, 547, 1955.
8. *Ziegler K.*, Bull. Soc. Chim. France 1956, 6.
9. v. şi Angew. Chemie, *67*, 547, 1955 coloana din dreapta, paragraful 4.

CONSFĂTUIREA A.S.I.T.-IAŞI:

BUNA PREGĂTIRE ŞI UTILIZARE A CADRELOR CHIMICE SUPERIOARE

CONCEPŢIA ACTUALĂ ASUPRA PREGĂTIRII INGINERULUI CHIMIST

Prof. C. CALISTRU şi conf. M. MARINESCU

În prezent industria chimică cunoaşte în lumea întreagă o dezvoltare cu adevărat spectaculoasă. Valoarea producţiei chimice mondiale, luînd ca bază anul 1913, a marcat o creştere de 225% în anul 1927, de 229% în anul 1938 şi de 1665% în anul 1951. În U.R.S.S. dezvoltarea şi ritmul acestei creşteri sînt reliefate deosebit de puternic. În anul 1913 Rusia ocupa locul al 5-lea, iar în 1954 Uniunea Sovietică ocupa locul al 2-lea în producţia chimică mondială. În această ţară socialistă producţia chimică a crescut valoric de aproximativ 57 ori în timp ce în S.U.A. de numai 21 ori [1]. Valorificînd bogăţiile subsolului şi produsele solului, industria chimică este încă departe de acoperi nevoile celorlalte ramuri ale economiei, cît şi nevoile vieţii omului. Planurile preliminare de perspectivă prevăd pentru majoritatea ţărilor un ritm şi mai intens de dezvoltare.

Dezvoltarea rapidă a industriei chimice a devenit o condiţie indispensabilă a progresului tehnic şi creşterii productivităţii muncii în nenumărate ramuri ale industriei şi agriculturii. Este suficient să amintim că masele plastice înlocuiesc economic şi cu rezultate mai bune metale feroase şi neferoase în industria confecţiilor de maşini, că agricultura modernă este de neconceput fără chimizare şi cere cantităţi uriaşe de îngrăşăminte pe bază de azot, fosfor, potasiu, cantităţi din ce în ce mai mari de stimulatori de creştere, produse chimice pentru combaterea dăunătorilor, produse ierbicide şi produse pentru asigurarea şi păstrarea recoltelor.

In industria chimică actuală se remarcă şi o creştere considerabilă a produselor noi. În anul 1952, 40% din valoarea producţiei chimice dintr-o ţară cu industria dezvoltată, provenea din produse care în anul 1938 nu erau puse încă în fabricaţie. *Ca urmare, rolul şi ritmul creşterii industriei chimice se accentuiază în comparaţie cu celelalte ramuri industriale.* Astfel, în U.R.S.S. între 1950 — 1955 producţia întregii industrii a crescut cu 85%, pe cînd aceea a industriei chimice a crescut mai mult decît de două ori, [2]. În cadrul primului nostru plan cincinal producţia industriei chimice în ţara noastră a crescut de aproape trei ori şi a realizat totodată procentual creşterea cea mai mare.

Rolul, importanţa şi perspectivele industriei chimice din ţara noastră au fost scoase puternic în evidenţă de lucrările Congresului al II-lea al P.M.R. În condiţiile regimului de democraţie populară se va dezvolta o industrie chimică de mari proporţii, datorită importantelor bogăţii naturale ale patriei noastre. „Întradevăr, scrie tov. M. Florescu, în puţine ţări din lume sînt concentrate pe o suprafaţă atît de mică, bogăţii atît de mari şi de variate" [3].

Situaţia grea a industriei chimice din timpul orînduirii burghezo-moşiereşti a fost de mult lichidată. *In cursul realizării primului plan cincinal, dezvoltarea industriei chimice începe să cunoască ritmul viu, caracteristic unei ţări socialiste.* Cel de al 2-lea plan cincinal prevede o creştere a producţiei chimice de cel puţin 2,5 — 3 ori faţă de 1955 [4].

În faţa tabloului grandios al dezvoltării industriei chimice, *se înţelege în toată profunzimea importanţa problemei pregătirii cadrelor în acest sector, a pregătirii calitative a cadrelor în condiţiile poziţiei fruntaşe a ţării noastre, ţară care face parte din lagărul socialismului.* O astfel de pregătire este posibilă. „ ... avem cadre componente şi entuziaste de ingineri şi specialişti în chimie, spune tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej, — care-şi ridică neîncetat nivelul cunoştinţelor tehnico-ştiinţifice. S-a creat posibilitatea de a acoperi nevoile de forţe de muncă ale industriei chimice, prin pregătirea lor în întreprinderile şi institutele chimice existente, precum şi în ramurile înrudite" [4].

Problema pregătirii cadrelor inginereşti în ţara noastră preocupă îndeaproape nu numai cadrele didactice, nu numai Ministerul Învăţămîntului, ci şi cadrele inginereşti şi ministerele care le folosesc. Consiliul Central A.S.I.T. a trecut în ordinea de zi a celui de al 2-lea Congres al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. şi problema „pregătirea şi folosirea cadrelor tehnice inginereşti în R.P.R. [5]. În presă, în reviste, au apărut în ultima vreme articole închinate acestei probleme. În „Tehnica Nouă", sub rubrica — Pe temele Congresului — au apărut astfel de articole semnate de ing. Dorin Pavel şi alţii, în „Scînteia Tineretului", articole semnate de ing. S. Raşeev, etc.

Revista de Chimie ridică problema pregătirii cadrelor de ingineri chimişti prin articolul „*Cadrele Tehnice din Industria Chimică*" semnat de Prof. ing. E. Bratu [6].

Formarea şi pregătirea cadrelor pentru industria chimică preocupă U.R.S.S. şi ţările de democraţie populară, cît şi unele ţări capitaliste. În Uniunea Sovietică rolul şi formarea inginerului chimist şi chimistului sînt de mult precizate. Se duce însă continuu lupta pentru calitatea acestor cadre. În „Vestnic vîsşei scolî", „Himicescaia Promîşlenosti", etc, au apărut recent numeroase materiale referitoare la nivelul pregătirii cadrelor de ingineri. Astfel, în articolul „Cele mai importante sarcini ale învăţămîntului superior", V. P. Eliutin subliniază necesitatea îmbunătăţirii calităţii pregătirii specialistului, a apropierii institutelor de baza de producţie, a luptei încordate a studenţilor pentru cucerirea cunoştinţelor ştiinţifice, etc,]7]. M. S. Nemţov, într-un articol publicat în „Himicescaia Promîşlenosti", se ocupă amănunţit de unele lipsuri în pregătirea inginerilor chimişti [8]. Ţările din apusul Europei au rămas în urmă în procesul de pregătire a unui număr suficient de ingineri chimişti şi în rezolvarea problemei rolului şi formării cadrelor pentru industria chimică. În Franţa, Germania occidentală, Italia, etc., au apărut în ultimii ani o serie de articole destinate acestei probleme [9]. În aprilie 1955 s-a ţinut la Londra o conferinţă internaţională cu delegaţi din 11 ţări pe tema „Rolul şi formarea inginerului chimist în Europa" [10].

În ţara noastră, datorită sprijinului dat de către Uniunea Sovietică, s-au trasat, prin reforma învăţămîntului din 1948, principii juste şi moderne pentru pregătirea inginerului chimist şi a chimistului. În referatul de faţă, ne propunem să subliniem aceste principii şi să scoatem în relief, cel puţin în parte, sarcinile actuale în lupta care continuă pentru creşterea calităţii pregătirii inginerului chimist din ţara noastră.

*

Concepţia actuală asupra pregătirii inginerului chimist izvorăşte, în primul rînd, din caracteristicile industriei chimice moderne şi din sarcinile pe care le are, în cadrul acesteia, inginerul chimist.

Industria chimică socialistă modernă este caracterizată prin creşterea accentuată a productivităţii muncii, datorită specificului ei, unei mai bune organizări, introducerii tehnicii superioare şi perfecţionarea în ritm accelerat a procedeelor tehnologice existente, cît şi apariţiei de noi procedee. Rolul muncii intelectuale este predominant. Industria chimică este caracterizată printr-un număr redus de muncitori ocupaţi în fabricarea unităţii de produs. Astăzi se adînceşte procesul de mecanizare a operaţiilor, de automatizare a controlului, de reglare şi de comandă a fabricaţiei, odată cu îmbunătăţirea măsurilor de protecţie a muncii. În tehnologia de fabricaţie au loc modificări radicale. O mare amploare şi un rol excepţional îl au în cercetările ştiinţifice şi lucrările de proiectare.

Problemele complexe ale industriei chimice de astăzi nu mai pot fi rezolvate fără studiul procesului chimic, fără a lua în consideraţie acţiunea reciprocă a factorilor chimici, hidrochimici, de transport de căldură şi masă. Cunoaşterea adîncă a transformărilor chimice, a cineticii reacţiilor complexe, este o condiţie fundamentală a progresului tehnologiei chimice. Industria chimică socialistă se bazează de aceea în plin, pe ultimele realizări ale ştiinţei, tehnicii şi experienţei avansate în producţie.

Caracteristicile industriei chimice expuse, succint, reliefează sarcinile inginerului chimist care lucrează alături, în special, de chimist şi inginerul mecanic. Inginerul chimist studiază procedeele de realizare a diferitelor procese fizice şi chimice în condiţii tehnico-economice concrete. El introduce noi procedee tehnologice şi are ca sarcină proiectarea, alegerea schemelor, a tipurilor de procese de fabricaţie şi a operaţiilor auxiliare, stabilirea construcţiilor, alegerea materialelor pentru aparatură şi maşini. Se ocupă, atunci cînd este cazul, cu trecerea prin pilot, de la faza de laborator la faza industrială. Inginerul chimist îmbunătăţeşte necontenit procedeele tehnologice existente, în sensul măririi randamentelor, a productivităţii muncii şi ca urmare, a reducerii preţului de cost al produselor. Pe baza analizei critice şi comparative din punct de vedere tehnico-economic, stabileşte condiţiile optime de realizare a proceselor. Organizează munca, realizează un control cît mai rapid şi sistematic al procedeelor tehnologice, al calităţii materiei prime şi al produselor. În sfîrşit, inginerul chimist realizează condiţii de muncă igienice şi lipsite de pericol.

Sarcinile inginerului chimist nu se confundă cu cele ale chimistului sau cele ale inginerului mecanic. Inginerul chimist nu este un chimist cu cunoştinţe de mecanică, nici un inginer mecanic cu cunoştinţe de chimie şi nici simpla sumă a acestora. El este un inginer care activează în domeniul său propriu, un inginer calitativ nou, cu sarcini specifice, suficiente pentru a nu-şi asuma altele — care nu-i revin.

Calitatea nouă a inginerului chimist nu este totdeauna pe deplin înţeleasă, datorită, se pare, ignorării procesului istoric de formarea lui, a celor două căi principale ale acestui proces. După una din căi formarea inginerului chimist a pornit din sînul facultăţii de Chimie, de la pregătirea chimistului, după cea de a doua cale ea a pornit din sînul facultăţii de Mecanică, de la pregătirea inginerului mecanic.

În U.R.S.S. şi în S.U.A. pregătirea inginerului chimist a pornit de la facultatea de chimie. În aceste ţări inginerul chimist îşi îndeplineşte sarcinile sale proprii, chimistul industrial lucrează în laborator, iar inginerul mecanic realizează echipamentul pentru industria chimică. Asta nu exclude, ci din contra presupune antrenarea la rezolvarea problemelor grele şi complexe a cadrelor de chimişti, fizico-chimişti, fizicieni, matematicieni, etc, [10]. În Germania, formaţia aşa numitului „Verfahreningineur" îşi are izvorul în facultatea de mecanică şi procesul său de formare nu este încă terminat. În Germania occidentală chimistul lucrează în laborator, dar lucrează şi la conducerea instalaţiei împreună cu inginerul chimist, pe baza concepţiei, îndreptăţită de neterminarea procesului istoric, că astfel se realizează problemele cele mai complexe [10]. În ultima vreme însă şi în Europa apuseană se pare că se ajunge la concepţia că inginerul chimist nu execută construcţia reactorului, ci îl concepe, îl dimensionează tehnologic, prescrie condiţiile lui de funcţionare şi natura materialului întrebuinţat pentru a-l construi [10].

În procesul de formare a inginerului chimist, în ţara noastră, se desprinde pregătirea mai mult de chimist, în vechile institute universitare şi aceea mai mult mecanică, totuşi apropiată de cea de azi, în vechea secţie industrială a politehnicii din Bucureşti. Reforma învăţămîntului precizează modul de formare a inginerului chimist ca inginer calitativ nou, prin fixarea unui plan de învăţămînt corespunzător. Ea stabileşte, în acelaşi timp, existenţa a trei facultăţi de chimie în cadrul institutelor politehnice de la Bucureşti, Timişoara şi Iaşi, institute care şcolarizează timp de 5 ani absolvenţii şcolilor medii de 10 ani. Din 1948 şi pînă astăzi, planurile de învăţămînt, principial juste, au suferit unele modificări neesenţiale, dar care au contribuit la îmbunătăţirea calităţii pregătirii viitorului inginer chimist.

Pentru a ilustra formaţia şcolară actuală a inginerului chimist din ţara noastră, se dau o serie de date în tabelele 1, 2 şi 3. În tabela 1 se dă situaţia între diferitele grupe de discipline care scot la iveală locul ocupat în ansamblu, de disciplinele care fac legătura între inginerul chimist, chimist şi inginerul mecanic. Se observă un procent suficient de bun pentru disciplinile inginereşti generale specifice inginerului chimist şi procente aproape egale — ceva mai mari — la disciplinile care fac legătura cu chimistul, faţă de cele mecanice. Totodată datele în ansamblul lor dovedesc pregătirea şcolară justă care se dă viitorului inginer chimist în ţara noastră.

În tabela 2 se dă situaţia comparativă, numai cu titlul de informaţie, între disciplinile facultăţilor de Chimie Industrială din R.P.R., S.U.A. şi Germania occidentală. După datele acestei tabele rezultă că pregătirea şcolară a inginerului chimist din ţara noastră diferă de aceea dată de şcolile germane, care dau o mult mai mare pregătire mecanică.

Tabela 1

Situaţia comparativă între diferite discipline la Facultatea de Chimie Industrială

Discipline de cultură generală	24 %
Discipline care fac legătură cu chimistul	18 %
Discipline care fac legătură cu inginerul mecanic . .	14 %
Discipline inginereşti generale specifice ing.chimist	26 %
Discipline de specializare	18 %

Tabela 2

Situaţia comparativă între disciplinele diferitelor facultăţi de Chimie Industrială

Disciplinele	R.P.R.	U.R.S.S.	Illinois	Aachen	Karlsruhe
Matematici	8	8	8	9	9
Fizică	6	6	7	6	5
Discipline mecanice*	17	20	20	42	43
Electrotehnică	4	3	5	7	2
Inginerie chimică**	25	22	23	24	22
Chimie	22	22	27	10	8
Discipline sociale	6	9	3	2	3
Alte discipline	12	10	7	—	8
Total	100	100	100	100	100

Explicaţie:

* — *discipline mecanice*

R.P.R. Geometrie descriptivă şi desen, Mecanică teoretică, Rezistenţa materialelor, Termoelectrică, Organe de maşini.

Illinois. Desen, Geometrie descriptivă, Mecanică aplicată, Organe de maşini, Termotehnică, Metalurgie fizică, Prelucrări la cald şi rece, Coroziune.

Aachen. Geometrie descriptivă, Desen I şi II, Mecanică, Organe de maşini I şi II, Termotehnică I şi II, Tehnica arderii, Maşini din industria chimică, Tehnologia metalelor, Materiale de construcţii.

Explicaţie:

** — *discipline de inginerie chimică*

R.P.R. Procese şi aparate în industria chimică, Tehnologia chimică generală, Termodinamica şi cinetica chimică, Economie politică, Organizare şi planificare, Tehnica securităţii.

Illinois. Stoechiometrie, Tehnologie chimică, Cinetica chimică, Termodinamică chimică, Operaţii unitare I şi II.

Aachen. Chimia procesului de ardere, Curgerea fluidelor I şi II, Trecerea căldurii şi procese termice, Tehnica frigului, Aparate de măsură tehnice, Bazele mecanicii, Organizarea întreprinderilor.

Tabela 3 ilustrează locul ocupat de disciplinele de cultură generală, tehnică generală şi specializare în pregătirea şcolară a viitorului inginer chimist.

Tabela 3

Situaţia comparativă între grupele principale de discipline în R.P.R.

Discipline de cultură generală	24%
Discipline de tehnică generală	58%
Specializare	18%

Ele dovedesc un raport perfect normal între aceste grupe generale de discipline şi o specializare largă, corespunzătoare nevoilor actuale a industriei chimice din ţara noastră.

Disciplinele de cultură generală pun actualmente o serie de probleme, din care se desprind numai o parte. În facultăţile noastre care pregătesc ingineri pentru industria noastră socialistă este astăzi suficient de clară importanţa disciplinei de Istoria mişcării muncitoreşti şi numai este nevoie să insistăm asupra acestei probleme în ansamblul ei. Vom scoate în evidenţă numai două aspecte.

Inginerul nostru trebuie să fie conştient şi să lupte activ pentru ca productivitatea muncii în uzinele noastre să fie superioară aceleia din ţările capitaliste, deoarece — „productivitatea muncii este, în ultima analiză, factorul cel mai important, cel mai de seamă al victoriei noii orînduiri sociale" [11]. Aceasta nu se poate realiza fără cunoaşterea profundă a disciplinei de Istoria mişcării muncitoreşti, fără educarea viitorului inginer în sprijinul dragostei pentru regimul nostru.

Pentru atingerea acestui obiectiv trebuie să lupte întregul colectiv al facultăţii, ca şi întregul colectiv al uzinei. În cadrul facultăţii este necesar să se acorde o mult mai mare atenţie folosirii creatoare a materialismului dialectic pentru ridicarea calităţi predării tuturor disciplinelor, pentru ca studenţii să continuie să înveţe să folosească şi ei în meseria lor legile cele mai generale a naturii, societăţii şi gîndirii.

În concepţia actuală a pregătirii creatoare a studentului are o mare importanţă problema legăturii strînsă între toate disciplinele facultăţii, între facultate şi industrie. Un aspect al acestei probleme importante constă de a face pe student să înţeleagă, în procesul de sintetizare a materialului însuşit, rolul fiecărei discipline. Nelegarea organică a disciplinei de Istoria mişcării muncitoreşti cu celelalte discipline — lipsă care mai dăinuie — frînează, formarea inginerului pentru industria socialistă, înţelegerea profundă a rolului important al menţionatei discipline.

Totodată munca educativă urmează să capete completa ei importanţă — deoarece inginerii noştri nu sînt simpli specialişti, ci inginerii societăţii socialiste, fiind chemaţi la terminarea şcolii, ca la rîndul lor să educe masele muncitoare. Un mare rol în munca educativă îl are organizarea procesului de învăţămînt în aşa fel încît fiecare prelegere, fiecare şedinţă de laborator, de seminar, fiecare examen, colocviu, practica în producţie, etc, să urmărească nu numai scopuri instructive, ci în acelaşi timp şi activitatea de educare a studenţilor.

O altă problemă importantă din cadrul disciplinelor de cultură generală este creşterea rolului matematicii şi fizicei în formarea inginerului chimist. Vechea părere că la facultăţile de Chimie Industrială nu e nevoie de o pregătire mai serioasă în matematici şi fizică este astăzi foarte dăunătoare. Fără pregătire temeinică de matematică şi fizică este foarte greu să vorbim de rezolvarea problemei formării cadrelor de ingineri chimişti. Din tabelele prezentate pare să rezulte că la noi se acordă atenţia cuvenită mai ales matematicii. În realitate, candidaţii la examenul de admitere se prezintă cu o pregătire insuficientă şi orele de matematici prevăzute în plan nu pot fi şi practic nu sînt suficiente. Şcoala medie de 11 ani fără îndoială că va aduce o îmbunătăţire, cu toate acestea, studiul problemei introducerii anului preparator nu este nici de cum lipsit de importanţă.

Disciplinele tehnice generale, inginereşti, înarmează pe viitorul inginer chimist cu cunoaşterea bazelor teoretice generale şi îl ajută să înceapă activitatea de aplicare a cunoştinţelor teoretice în rezolvarea problemelor practice. Reducerea numărului de ore al acestui grup de discipline, în dauna disciplinilor de specializare, în scopul unei specializări înguste s-a dovedit necorespunzătoare. Acest punct de vedere este astăzi adoptat aproape de toate ţările şi chiar de acele ce posedă cea mai mare şi mai perfecţionată industrie, ca U.R.S.S. şi S.U.A. Concepţia actuală cere formarea unui inginer cu o cultură generală şi tehnică generală largă. Aşa cum rezultă din tabela 3, acest punct de vedere este un bun cîştigat; 82 % din numărul total de ore sînt rezervate disciplinilor de cultură şi tehnică generală şi numai 18 % celor de specializare. Totodată trebuie să subliniem că specializarea începe, în mod cu totul just, în anul IV şi în special în cel de al doilea semestru.

În acelaşi timp, nici un moment nu trebuie trecut cu vederea faptul, că în situaţia de astăzi, în cadrul disciplinilor de specializare, se tratează una din cele mai importante probleme actuale a industriei chimice şi anume, procesele chimice şi aparatele în care acestea se produc, atît sub aspectul ei general, cît şi sub cel particular. Restrîngerea mai mare a specializării nu se poate efectua deoarece ar duce la un învăţămînt incomplet, un învăţămînt căruia i-ar lipsi ceea ce astăzi apare ca esenţial pentru industria chimică modernă.

Numărul secţiilor de specializare este, după părerea noastră, corespunzător. De altfel, pentru industria chimică specializările prevăd ramurile largi ale industriei chimice şi anume: industriile anorganice, organice, celuloză, hîrtie şi fibre sintetice. Celelalte specializări privesc, în principal, ale ramuri industriale.

În pregătirea sa, inginerul chimist face legătură cu chimistul industrial, prin cunoştinţele însuşite la disciplinele de chimie anorganică, analitică, organică şi parţial, chimică şi tehnologie chimică generală. Aceste discipline ocupă 18 % din totalul de ore. Întrucît concepţia actuală mai răspîndită

este ca chimistul să lucreze în laboratoarele uzinelor şi la institutele de cercetări pentru faza de laborator, singur sau secondat de inginerul chimist — care va lucra apoi la faza pilot —, nu se pune nici un moment problema măririi acestui procent.

Disciplinile de Mecanică teoretică, Rezistenţa materialelor, Organe de maşini şi Termotehnică, care fac parţial legătura cu inginerul mecanic, înarmează pe inginerul chimist cu cunoştinţele asupra tehnicii mecanice. Ele ocupă un procent de 14 % şi ţinînd seamă de sarcinile specifice ale inginerului chimist, de faptul că el nu execută construcţia utilajelor din industria chimică, ocupă un loc suficient în pregătirea acestuia. S-ar părea că este o lipsă inexistenţa unui curs de Tehnologie mecanică. Ţinînd însă seamă că un astfel de curs n-ar putea avea decît un caracter descriptiv fără metalurgia fizică, că şcoala nu poate da cunoştinţe complete în toate domeniile, introducerea în programa analitică a disciplinei de Organe de maşini a cîtorva capitole de Tehnologia metalelor este o măsură suficientă pentru a înlătura această lipsă. Studentul sau inginerul îşi pot completa singuri, uşor, cunoştinţele în acest domeniu.

Disciplina inginerească importantă „Procese şi aparate în industria chimică" completează legătura cu inginerul mecanic. În toată lumea se acordă o deosebită importanţă acestei discipline inginereşti, indispensabilă şi specifică formării inginerului chimist, care îi dă acestuia individualitatea proprie. În acest curs, capătă atenţia cuvenită teoria proceselor fizice, procese specifice tuturor ramurilor tehnologiei chimice.

În afară de operaţiile unitare, în cadrul cursului se tratează curgerea fluidelor, schimbului de căldură şi de masă, care, împreună cu Termodinamica şi Cinetica Chimică, latura economică şi de organizare a muncii, alcătuesc baza formării inginerului chimist. De aceeasta trebuie să se ţină seamă numai decît şi în pregătirea post şcolară a cadrelor de ingineri.

Termodinamica şi Cinetica chimică, care fac parte din cursul de Chimie Fizică reliefează importanţa deosebită pe care o are şi această disciplină în formarea inginerului chimist. Cunoaşterea profundă, creatoare a Chimiei fizice şi în special a termodicamicei şi Cineticei chimice, este indispensabilă astăzi, inginerului chimist. „Chimia Fizică" şi „Procese şi Aparate" au căpătat imprtanţă în perioada dezvoltării industriei chimice grele şi în prezent, odată cu crearea noilor procese tehnologice, cu dezvoltarea rapidă a tehnicii chimice superioare, capătă o importanţă tot mai accentuată.

Dezvoltarea industriei chimice socialiste cere imperios să se îmbunătăţească pregătirea economică şi de organizare a muncii. Documentele recente ale Partidului nostru subliniază rolul excepţional al factorului economic şi a introducerii organizării înainte a producţiei, pentru ridicarea sistematică a productivităţii muncii, a scăderii preţului de cost. Inginerul trebuie să cunoască nu numai tehnica producţiei ci şi latura ei economică. Fără îndoială că această pregătire nu trebuie să se limiteze numai la disciplinile de „Economie Politică" şi „Organizare şi Planificare", care ocupă doar 4,93 % din numărul total de ore. Ea trebuie să se extindă la disciplinile de specializare. Din această cauză legătura între aceste discipline trebuie să devină peste tot o realitate.

Introducerea pe scară largă a automatizării în industria chimică, reliefiază o lacună în pregătirea actuală a inginerului chimist. Fără îndoială că nu intră în sarcina acestuia construcţia aparaturei respective, însă el este acela care trebuie să dea indicaţii inginerului specialist şi apoi să folosească aparatele construite. Pentru aceasta el trebuie să capete o oarecare formaţie teoretică şi practică în domeniul controlului automat şi introducerea unui curs de „Elementele teoriei şi mecanismele controlului automat' se impune.

Marea diversitate a materialelor de construcţie pentru aparatura şi maşinile din industria chimică, importanţa fenomenelor de coroziune, faptul că inginerul chimist are sarcina să indice materialul pentru construcţie, cer de asemenea, introducerea unui studiu unitar al acestuia pe baza metalurgiei fizice, electrochimiei, etc, în cadrul unei discipline tehnice generale, sau cel puţin a unor capitole în disciplinile de specializare.

Tehnologia chimică s-a transformat în ultima vreme dintr-o disciplină descriptivă într-o ştiinţă care se bazează pe legi fizicochimice şi pe metodele fizicii, chimiei tradiţionale, chimiei fizice, mecanicii termotehnicii şi a altor discipline teoretice inginereşti şi economice Tehnologia chimică generală fixează noţiunile fundamentale (categoriile Tehnologiei chimice) şi definiţiile tehnologice, tratează în mod unitar probleme referitoare la apă, combustibili şi lubrifianţi, şi, pe baza legilor fizice şi chimice tratează principalele procedee moderne de fabricaţie în scopul cunoaşterii de ansamblu a industriei chimice şi a modulului de valorificare prin chimizarea bogăţiilor naturale.

Disciplinile de specializare ocupă, aşa cum s-a menţionat, 18 % din totalul orelor rezervate formării inginerului chimist, procent cu totul normal. În concepţia actuală aceste discipline nu sînt şi nu pot fi descriptive, ci capabile să arate căile ştiinţifice concrete de rezolvare a problemelor complexe ale tehnicii chimice moderne. Ele se întemeiază, în esenţă, pe părţile constitutive de bază în formarea inginerului chimist şi anume : Termodinamica şi cinetica chimică, Curgerea fluidelor, Schimbul de căldură şi masă, Economia şi organizarea producţiei.

Disciplinile de specializare tratează în principal procesele chimice, teoria conducerii lor, metodele de calcul şi concepţia aparatelor în care au loc aceste procese, domeniu foarte important al industriei chimice de astăzi. Nu este lipsit de interes să ne oprim asupra aspectelor principale ale acestor probleme, deoarece există divergenţă asupra lor.

Procesele fizice principale, teoria lor, *metodele de calcul şi concepţia de construcţie a aparatelor* în care se petrec aceste procese sînt tratate unitar în cadrul disciplinei Procese şi Aparate. În domeniul important al proceselor chimice sînt astăzi greutăţi legate de apariţia noului. Se ştie că pînă în prezent nu există o clasificare definitiv stabilită a proceselor tehnologiei chimice. În „Procese şi Aparate" s-a admis clasificarea, importantă din punct de vedere practic, după criteriul legilor principale care caracterizează decurgere proceselor. După această clasificare, evident, procesele care se supun legilor reacţiilor chimice sînt procesele chimice. *Pentru disciplinile de specializare apare astăzi ca evidentă necesitatea clasificării acestor procese.* Clasificarea lor după un criteriu care se permită elaborarea teoriei conducerii transformării chimice industriale, luîndu-se în consideraţie interdependenţa condiţionarea reciprocă a tuturor factorilor chimici şi fizici şi fixarea pe baza acestei teorii a condiţiilor optime de desfăşurare a procesului, a metodelor de calcul şi a concepţiei de construcţie a aparatului, nu este încă în întregime şi sub toate aspectele lămurită. Tratarea generală a proceselor chimice în unitatea lor cu factorii care le condiţionează este încă foarte restrînsă. Din această cauză se mai păstrează uneori caracterul descriptiv al unor cursuri de specializare. M. S. Nemţov, într-un articol din „Himicescaia Promîşlenosti", ocupîndu-se de necesitatea introducerii largi a legilor fizice şi chimice, face următoarea remarcă „domeniul important al proceselor chimice în majoritatea cazurilor este redus numai la descrierea sub formă generală a schemelor tehnologice şi la alte date practice, de cele mai multe ori fără o bază ştiinţifică" [8].

Din cele menţionate rezultă în mod evident importanţa care trebuie dată teoriei proceselor chimice, legăturii indisolubile între teoria unui proces şi metodele de calcul ale aparatului în care are loc acest proces. Tratarea aparatelor speciale fără tratarea teoriei proceselor care au loc în ele, înseamnă mecanicism şi nu poate contribui la pregătirea creatoare.

Pentru formarea unor ingineri chimişti în cadrul specializărilor în şcoală este importantă de asemenea tratarea maşinilor şi utilajelor speciale. Aceasta completează specificul calitativ al inginerului specialist în mase plastice, cauciuc, celuloză şi hîrtie, pielărie şi blănărie, fibre artificiale, ceramică, etc. Bine înţeles o eventuală tendinţă de a-l transforma pe acest drum în inginer mecanic, nu-şi are rostul şi înseamnă o aglomerare inutilă a studentului. De asemenea este necesară pentru toate ramurile industriei chimice tratarea utilajului pentru depozitarea, transportul şi dozarea materialelor, cît şi a proceselor fizice importante într-o anumită ramură şi care n-au fost tratate în cadrul proceselor fizice fundamentale.

În cadrul specializării se studiază procedeele de realizare a proceselor fizice, chimice, şi fizico-mecanice în condiţii economice concrete. Din această cauză disciplinile de specia-

lizare sînt sau trebuie să fie pătrunse de problemele economice şi ele fac ca acestea să devină o parte componentă organică a culturii inginerului chimist. Ele demonstrează viu studentului avantajele pe care economia socialistă planică le oferă pentru soluţionarea problemelor tehnologice, pe baza cooperării şi combinării proceselor de fabricaţie, pe baza valorificării complexe a materiei prime şi a energiei, însoţită de îmbunătăţirea condiţiilor de muncă, de anihilarea nocivităţii, de valorificarea deşeurilor, etc.

Cursurile de specializare favorizează sintetizarea şi aprofundarea cunoştinţelor, asimilarea procedeelor de calcul, a metodicii experimentării la pilot, înţelegerea rolului factorului economic în alegerea soluţiilor şi condiţiilor optime, şi face pe viitorul inginer capabil să atace probleme necunoscute. Ele deprind pe student să aplice creator teoria la rezolvarea diferitelor probleme practice concrete. În acest fel viitorul inginer chimist va avea deprinderea şi va înţelege necesitatea de a aplica în producţie legile şi datele fizico-chimice pentru a găsi posibilităţi largi, nu numai pentru raţionalizarea şi intensificarea producţiei, ci şi pentru crearea unor procedee tehnologice noi, care să ducă mereu la creşterea productivităţii muncii, la scăderea preţului de cost al produselor. Se poate ajunge astfel la formarea inginerului creator, profund interesat în dezvoltarea industriei noastre chimice socialiste.

Pregătirea inginerului chimist în facultate se realizează prin diferite forme de învăţămînt. În concepţia actuală, cursul nu epuizează programa analitică. Aceasta este completat de celelalte forme de învăţămînt, după specificul fiecărei discipline şi prin studiul individual al bibliografiei. Stimularea studiului individual de zi cu zi, a creşterii eficacităţii acestuia, probleme extrem de importante pentru o pregătire temeinică, se realizează în cadrul fiecărei forme de învăţămînt şi în special prin îndrumarea şi controlul în timpul semestrului la efectuarea lucrărilor practice. Trebuie să se sublinieze că deprinderea de a folosi, cu randament cît mai mare timpul de studiu individual, lupta împotriva memorizării mecanice pentru un mod propriu de a gîndi, nu se învaţă de la sine şi nici într-un timp scurt.

Trebuie să remarcăm, în cadrul pregătirii actuale a inginerului chimist, necesitatea creşterii eficacităţii lucrărilor practice periodice la staţii în sensul de a obişnui studentul să facă sinteza cunoştinţelor, să le adîncească, să deosebească esenţialul de neesenţial, aşa încît lucrarea să însemne un început de activitate originală. Această obişnuinţă care favorizează formarea spiritului creator se adînceşte astăzi în cadrul cercurilor ştiinţifice studenţeşti. Din sînul acestora trebuie superficialitatea care duce la efecte contrarii, extrem de dăunătoare. Aspecte importante ale pregătirii de specialitate sînt şi cele care se referă la proiectele de an şi diplomă, forme de învăţămînt care contribuie din plin la formarea unei gîndiri proprii.

În sensul formării inginerului creator are de asemenea importanţă şi activitatea obligatorie a studentului. O încărcare pre mare are efecte negative deoarece duce la o formare mai mult enciclopedică decît creatoare. În U.R.S.S., India şi în alte ţări, se consideră ca normală activitatea obligatorie de 30—35 ore săptămînal. Trebuie să subliniem că scăderea activităţii obligatorie cu 5 ore săptămînal, în toţi anii de studii, înseamnă o reducere de ore în pregătire, care echivalează cu orele dintr-un întreg an de studii. Dacă considerăm în ansamblu 10 ore de activitate zilnică, ceea ce este absolut normal, săptămînal îi rămîn studentului 25—30 ore de activitate individuală. Bine înţeles că temele acasă, conspectele, etc, trebuie să influenţeze într-o mică măsură asupra acestor ore, ele trebuie doar să stimuleze activitatea individuală. Astăzi în facultăţile noastre studentul are 30—32 ore săptămînal de activitate obligatorie, situaţie normală.

Folosirea materialului documentar, uriaş în ultima vreme, de către cadrele care activează în sectorul chimic are o importanţă recunoscută de toată lumea. Documentarea a devenit un mijloc principal de introducere a tehnicii noi şi neglijarea ei este pe drept cuvînt condamnată. Încă din facultate, viitorul inginer trebuie introdus în probleme de organizare a documentării în chimie, trebuie obişnuit cu folosirea pe scară largă a materialului documentar. Odată cu aceasta se reliefează şi necesitatea cunoaşterii a cel puţin două limbi străine. Folosirea materialului documentar în limba rusă trebuie să devină obligatorie pentru studenţii din anii superiori.

O altă problemă principală în ridicarea calităţii pregătirii viitorului inginer chimist este aceea a bazei materiale existentă în facultate. Lipsa unei baze materiale satisfăcătoare, supra-aglomerarea laboratoarelor, subestimarea instalaţiilor lascară redusă, frînează activitatea de pregătire în ansamblul ei, în şcoală şi aceea în producţie.

În sfîrşit, în concepţia actuală de pregătire a viitorilor ingineri, legătura şcolii cu producţia este indispensabilă. Realizarea ei duce, fără nici o îndoială, la ridicarea calităţii pregătirii profesionale a membrilor corpului didactic şi ca urmare, a studenţilor. O îmbinare mai strînsă a cunoştinţelor teoretice cu studierea directă a producţiei, a laturii ei economice şi organizatorice, poate fi realizată numai în legătura organică între facultate şi industrie, legătură care trebuie încă mai mult dezvoltată.

În concluzie, inginerul chimist este un inginer calitativ nou, cu sarcini specifice bine conturate şi care, pentru o calitate cît mai bună a muncii care o desfăşoară, nu trebuie încărcat cu probleme care nu cad în competenţa lui. Pregătirea din şcoală are o bază ştiinţifică care constitue o chezăşie pentru temeinicitatea ei. Lipsurile existente nu mai sînt esenţiale şi pot fi lichidate într-un timp relativ scurt printr-o luptă intensificată pentru ridicarea mai departe a calităţii procesului de învăţămînt. La pregătirea inginerului chimist participă, încă în şcoală, într-o măsură destul de mare şi cadrele inginereşti din producţie. Aşa dar, concepţia actuală a formării inginerului chimist garantează formarea unor specialişti de calificare superioară care, continuînd specializarea în producţie, vor putea rezolva cu succes şi creator problemele complexe ale industriei ei chimice socialiste din ţara noastră.

Bibliografie

1. * * * Revista de Chimie. Nr. 4. 1956, pag. 252.
2. *Savinschi E. S.* Nekotorîe voprosî obosnovania tempov rozvitia himiceskoi promîşlenosti. X. P. 2. 1956 ; pag. 1
3. *Florescu M.* Avîntul Industriei Chimice. Ed. de Stat pentru literatura politică. Bucureşti 1945, pag. 3.
4. *Gh. Gheorghiu-Dej* Raportul de activitate al CC. al P.M.R. la Congresul al II-lea al Partidului. Ed. de Stat pentru literatura politică. Buc. 1956, pag. 82-84.
5. * * * Revista de Chimie Nr. 8, 1945.
6. *Bratu E.* Revista de Chimie Nr. 1, 1957, pg. 4
7. *Eliutin N. P.* Cele mai importante sarcini ale învăţămîntului superior. V. V. S. 2. 1955, pag. 59.
8. *Nemţov M. S.* Sire privlekati covremenuiu teorin pri rozsobotke novîh tehnologiceskih proţesov. X. P. 6. 1956 pag. 1.
9. *Forestier H.* Tendences actuelles dans la formation de l'ingénieur chimiste : Selection, orientation, specialisation ; Amelioration de son efficience Goteborg 1956
10. *Riess Kurt un Miessner Horst* „Verfahrens — Ingnieur" und „Chemical Engineer" Chimie-Inginieur-Technik ; august/septembrie 1954.
11. * * * Le role et la formation des Ingénieurs du Génie Chimique. Génie chimique Vol. 3, Nr. 4, 5, 6 — 1955. pag. 102.
12. *Letort M.* Role et formation de l'ingénieur du génie chimique Génie chimique Vol. 35 Nr. 1, 1956, pg. 2.
13. *Lenin V. I.* Marx — Engels — Marxism. Edit. P. M. R. 1949, pg. 425.

PREGĂTIREA CHIMIȘTILOR ÎN FACULTĂȚILE DE CHIMIE A UNIVERSITĂȚILOR ȘI ROLUL LOR ÎN PRODUCȚIE

Prof. ing. V. ABABI

DESCOPERIRILE științifice și tehnice din ultimele două decenii ca și ritmul de succesiune al acestor descoperiri care au dus la dezvoltarea vertiginoasă a producției industriale, au necesitat o rezolvare cît mai grabnică a problemei cadrelor de specialiști.

A apărut nevoia din ce în ce mai presantă ca alături de inginerul chimist să se găsească *chimistul* cu o pregătire și o misiune deosebite de ale celui dintîi. Pentru a face față acestor cerințe noi, ridicate cu din ce în ce mai multă tărie de producție, în diferite țări ca: S.U.A., Franța, Germania, încă înainte de cel de al doilea război mondial dar mai ales după acesta, s-au întreprins numeroase schimbări în structura și menirea școlilor superioare care pregătesc specialiști pentru producție.

În Franța de exemplu, începînd din anul 1948 o mare parte din specialiștii chimiști se pregătesc în așa numitele Școli Superioare de Chimie de pe lîngă o serie de universități ca acelea de la Paris, Strassbourg, Nancy, etc. Aceste școli de chimie creează două tipuri de specialiști și anume: ingineri pentru tehnica chimică și ingineri de cercetare. În U. R. S. S., dezvoltarea industrială a țării după Marea Revoluție Socialistă din Octombrie a cerut cu încă și mai multă tărie și chiar mai devreme decît în țările citate mai sus, crearea de ingineri chimiști și de chimiști cercetători cu o înaltă calificare.

Care este misiunea și ce pregătire trebuie să aibă atît inginerul pentru tehnica chimică, cît și inginerul sau chimistul de cercetare. Răspunsul la această întrebare îl dau însăși sarcinile actuale ale practicei industriale. Primul, este conducătorul din punct de vedere tehnic al secției de amoniac sintetic, de uree, al secției de electroliză, etc. Pe lîngă cunoștințele corespunzătoare, el trebuie să aibă o formație care să-i permită de a trata cu ușurință problemele de termodinamică aplicată, de mecanică, de fizică industrială, de electrotehnică. Pentru aceasta, el trebuie să aibă cunoștințe profunde de matematică, fizică, chimie fizică, etc.

Cel de al doilea, are misiunea să cerceteze în laborator probleme care interesează dezvoltarea producției, ca: acțiunea și proprietățile unui nou catalizator, accelerarea unei reacții de polimerizare sau de condensare sau să prepare un nou aliaj cu proprietăți specifice. Pentru a rezolva aceste sarcini el trebuie să se specializeze în cinetica chimică, în studiul structurilor cristaline, în spectrografie, microscopie electronică, metode fizico-chimice de analiză ca și în alte domenii. Pe lîngă chimia clasică el trebuie să aibă cunoștințe de matematici superioare, fizică experimentală și teoretică, chimie fizică, etc. Nevoia de specialiști de ambele categorii ca și rezolvarea acestei nevoi s-a pus deosebit de la industrie la industrie și de la țară la țară. Rezolvarea acestei necesități este strîns legată de condițiile economice ale țării respective, de regimul ei social, de gradul de dezvoltare a industriei ca și de alte condiții.

Cum a fost rezolvată această problemă în U. R. S. S. și cum se rezolvă ea în țările de democrație populară, inclusiv în țara noastră. În țările socialiste sau în acelea în care se construiește socialismul, în fața chimiei sînt puse probleme mult mai numeroase, mai complexe și mai variate. Toate domeniile tehnicii folosesc procesele chimice într-o măsură mai mare sau mai mică. De aceea sînt necesari chimiști specialiști cu o înaltă calificare. În U. R. S. S. ca și în țara noastră sarcina pregătirii chimiștilor cercetători revine facultăților de chimie de pe lîngă universități, în timp ce aceea a pregătirii inginerilor chimiști revine institutelor politehnice și monotehnice. În U. R. S. S., problema pregătirii chimiștilor cercetători în facultățile de chimie a fost pusă în special în perioada industrializării cînd tînăra țară socialistă, a trebuit să-și creeze o industrie proprie, cu specialiști proprii și cu mijloace proprii. Sarcina de a ajunge și a depăși în unele sectoare industria țărilor capitaliste nu putea fi dusă la îndeplinire fără o tehnică nouă și fără cadrele corespunzătoare. În principalele industrii au fost create laboratoare de cercetări, laboratoare care au contribuit și contribuie în mod efectiv la progresul industriei respective.

La noi în țară, problema pregătirii de chimiști cercetători deosebiți prin pregătirea și misiunea lor de inginerii chimiști, s-a pus în mod concret abia după cel de al doilea război mondial.

După actul naționalizării principalelor mijloace de producție, tînăra noastră industrie eliberată de exploatare a necesitat pentru dezvoltarea ei continuă un număr mare de specialiști, bine pregătiți, care să poată contribui la întărirea și progresul ei în condițiile construirii socialismului.

Pregătirea chimiștilor în facultățile de chimie — programul de învățămînt și scopul pregătirii lor

Prin reforma învățămîntului din 1948, facultățile de chimie de pe lîngă universități, își lărgesc considerabil misiunea lor pentru a corespunde cerințelor puse de producția în continuă dezvoltare. Pe lîngă misiunea de a pregăti cadre pentru învățămîntul mediu ele capătă greaua și de mare răspundere sarcină de a pregăti chimiști pentru producție și pentru Institutele de Cercetări. În acest fel, la facultățile de chimie se crează două secții distincte: secția pedagogică în care se pregătesc cadre pentru învățămîntul mediu și secția științifică în care se pregătesc chimiști pentru producție și pentru Institutele de Cercetări. Este pentru prima dată cînd la facultățile de chimie de pe lîngă universități se crează două secții distincte; programul secției științifice cuprinzînd pe lîngă disciplinele secției pedagogice și alte discipline care să întregească cunoștințele tinerilor pregătiți pentru cercetare științifică.

Un număr impresionant de chimiști absolvenți ai facultăților de chimie lucrează astăzi în laboratoarele industriale ca și în cele ale Institutelor de Cercetări, îndeplinind cu destulă competență rolul pe care îl îndeplinesc în alte țări inginerii de cercetare de care am amintit mai sus.

În industriile cu laboratoare utilate, rolul acestor chimiști este de a cerceta procesele principale de fabricație și de a găsi noi condiții care să ducă la mărirea randamentului, la îmbunătățirea calității produselor printr-un riguros control al fabricației, etc. Odată cu transformarea și creșterea industriei noastre s-a modificat structura și însăși programul de învățămînt din cadrul acestor secții. Deși la început ambele secții a facultăților de chimie aveau un program de învățămînt eșalonat pe o durată de patru ani, cu timpul programul secțiilor științifice a fost modificat și adaptat nevoilor cerute de o mai bună pregătire. Actualmente, programul de învățămînt al secțiilor științifice este eșalonat pe o durată de 5 ani. Secțiile științifice create la toate facultățile de chimie au rolul de a pregăti chimiști cercetători pentru industrie și pentru Institutele de Cercetări. Ele cuprind 1—3 grupe de specializare: specializare în chimie anorganică, în chimie organică și în chimie fizică, domenii în care studenții se specializează în ultimii doi ani de studii. Grupele de specializare au fost create după (specialități) necesități și după condițiile locale. Astfel, la facultatea de chimie din București au fost create toate cele trei grupe de specializare, la facultatea de chimie din Iași ca și la facultatea de chimie de la Universitatea „V. Babeș" din Cluj, au fost create două grupe de specializare: chimie anorganică și organică, în timp ce la facultatea de chimie a Universității „Bolyai" din Cluj a fost creată o singură grupă de specializare, anume în chimie organică.

Oarecari diferențieri în pregătirea tinerilor specialiști s-au produs și în cadrul însăși a grupelor de specializare. Astfel,

în timp ce la specializarea în chimie anorganică de la facultăţile de chimie din Bucureşti şi Iaşi se predau aceleaşi discipline, adică : structura combinaţiilor anorganice şi chimia combinaţiilor complexe, sinteze anorganice şi analize speciale şi microanaliza, la facultatea de chimie a Universităţii „V. Babeş" se face în plus şi chimia elementelor radioactive.Această diferenţiere a fost făcută în funcţie de necesităţile producţiei şi de posibilităţile specifice facultăţilor respective. Trebuie specificat, de asemenea, că aceasta nu reprezintă încă structura definitivă a facultăţilor de chimie şi sîntem siguri că viitoarele transformări vor fi dictate nu de necesitatea unei pregătiri generale mai complete a chimiştilor, ci de necesitatea unei specializări în anumite domenii, specializare reclamată de progresele înregistrate în ştiinţă şi tehnică.

Este de presupus că viitoarele transformări ale facultăţilor noastre de chimie să fie dirijate spre o aprofundare a metodelor moderne de analiză, spre studiul utilizării izotopilor şi a atomilor marcaţi, ca şi spre alte domenii asemănătoare.

Cum este alcătuit planul de învăţămînt al facultăţilor de chimie

Planul de învăţămînt al facultăţilor de chimie este alcătuit astfel încît studenţii să poată dobîndi numeroase cunoştinţe de chimie şi o suficientă pregătire pentru o activitate ştiinţifică independentă. Facultatea are tendinţa de a da o serioasă pregătire fizico-matematică, necesară celor ce lucrează în diversele domenii ale chimiei moderne.

Pe lîngă cursurile de chimie clasică, studenţii urmează cursurile de chimie coloidală, tehnologie chimică şi alte discipline ca : sinteze anorganice, studiul combinaţiilor complexe, cataliza organică, sinteze organice, teorii moderne în chimia organică, electrochimie, fotochimie, etc.

Din totalul de 4554 de ore afectate pregătirii chimiştilor în 9 semestre, 2542 ore, adică 55,80% din numărul total de ore, sînt ore în care se desfăşoară învăţămîntul la disciplinele de chimie, iar restul de 2012 ore, adică 44,20% sînt ore aparţinînd altor discipline ca : matematica, fizica, cristalografia, etc. Raportul dintre orele de curs şi cele de lucrări practice de laborator la disciplinele generale de chimie este de 1 : 1,5 în timp ce la disciplinele de specializare acest raport este de 1 :4,7. Programul de învăţămînt cuprinde 21 — 22 discipline deosebite, la care studenţii dau 39 examene, număr în care se includ examenele parţiale la obiectele cu un program mai dezvoltat. La facultăţile noastre de chimie toate disciplinele sînt grupate în trei catedre : chimie anorganică, chimie organică şi chimie fizică.

Bine înţeles că această formă de organizare a facultăţilor de chimie nu este considerată ca fiind cea finală ; pe măsura dezvoltării producţiei şi a progresului ştiinţei, facultăţile de chimie se vor dezvolta pentru a corespunde rolului pe care ele îl au. Pentru a ne da seama de aceasta vom arăta pe scurt cîteva date în legătură cu dezvoltarea la care au ajuns facultăţile de chimie din U.R.S.S.. Astfel, la facultatea de chimie a Universităţii Lomonosov din Moscova, la fiecare din cele patru specializări (chimie anorganică, chimie organică, chimie fizică şi chimie analitică), sînt cîte 3 —4 catedre. Aşa de exemplu la specializarea în chimie fizică se găsesc grupate următoarele catedre : catedra de chimie fizică, de chimie coloidală, de electrochimie, catedra de cinetică chimică şi catedra de fizica şi chimia combinaţiunilor macromoleculare. În cadrul specializării în chimie organică, activitatea didactică şi ştiinţifică se desfăşoară la trei catedre : chimie organică, chimia petrolului şi cataliza organică. Acest tablou succint asupra dezvoltării învăţămîntului chimic din facultăţi nu ar fi considerat complet dacă n-am arăta şi tendinţele de dezvoltare în viitor a acestui învăţămînt. Pentru a ilustra cel mai bine aceste tendinţe vom arăta că în ultimii ani la numărul catedrelor existente la facultatea de chimie a Universităţii Lomonosov din Moscova s-a mai adăugat o altă catedră anume aceea de : *fizica şi chimia presiunilor înalte*, care şi-a început activitatea de curînd.

La această catedră sînt în curs lucrări foarte interesante în legătură cu studiul proprietăţilor fizice şi transformarea chimică a substanţei minerale şi organice la presiuni şi temperaturi înalte.

Este de prevăzut deci că învăţămîntul chimiei pe lîngă facultăţile universităţilor nu numai că se va dezvolta dar el va avea de jucat un rol din ce în ce mai important în crearea cadrelor de cercetători din acest domeniu.

Conţinutul învăţămîntului în facultăţile de chimie

Pentru îndeplinirea rolului important care revine facultăţilor de chimie, acestea trebuie să se preocupe de organizarea unui învăţămînt la un înalt nivel teoretic cu introducerea în sistemul de învăţămînt a tuturor realizărilor ştiinţei şi tehnicii. Printre problemele de ridicare a calităţii pregătirii specialiştilor, cea mai importantă este reflectarea continuă în procesul de învăţămînt a tot ce este nou, ceea ce a realizat ştiinţa, tehnica şi industria. În condiţiile actuale, facultăţile de chimie, ca şi alte institute în care se pregătesc chimişti sau ingineri chimişti, au obligaţia de a pregăti pe tinerii specialişti la nivelul noilor realizări ale ştiinţei şi tehnicii, ca să cunoască adînc problemele teoretice şi practice ale tehnicii şi industriei actuale ca şi însuşi metodele cele mai noi de cercetare. Este greu de imaginat un curs de chimie generală în care alături de capitolele clasice să nu figureze şi capitole noi de obţinere şi utilizare a izotopilor, a atomilor marcaţi, probleme care au o importanţă deosebită acum şi o perspectivă nelimitată de dezvoltare în viitor. Este absolut necesar a se evita alunecarea într-un practicism îngust şi care nu poate să ducă la crearea unui specialist bun, corespunzător cerinţelor actuale. Organizarea unui studiu în care să se acorde o importanţă mare problemelor de practică chimică în dauna teoriei chimice, este cu totul greşită. În acest caz în loc ca tinerii să fie înzestraţi cu o ştiinţă veritabilă, creatoare, viabilă, ei vor primi reţete şi sfaturi practice care nu le vor servi la nimic în munca lor creatoare. Asemenea specialişti nu vor putea sesiza posibilităţile progresului, ei vor considera producţia ca fiind într-o stare de stagnare şi nu într-o continuă dezvoltare şi perfecţionare. De aceea este necesar ca facultăţile să ofere tinerilor o solidă bază teoretică care le va fi de mare folos în activitatea lor viitoare. Avînd în vedere problemele cărora vor trebui să le facă faţă tinerii specialişti în activitatea lor şi mai ales participarea lor activă la înnoirea şi perfecţionarea continuă a producţiei, programele de învăţămînt trebuie în mod continuu reînnoite prin introducerea în ele a elementelor noi tehnico-ştiinţifice şi a experienţei practice bazate pe progresele recente ale ştiinţei şi tehnicii.

Pregătirea practică a chimiştilor în laboratoare şi întreprinderi

Îndeplinirea rolului de cercetători al chimiştilor nu poate fi încununat de succes decît dacă pregătirea lor teoretică este îmbinată cu o practică serioasă de laborator. Programele de învăţămînt prevăd un număr considerabil de ore de laborator a căror număr la unele discipline cum este chimia analitică, este de 2 — 3 ori mai mare decît numărul orelor de curs. Numărul orelor de laborator la disciplinele de specializare este cu mult mai mare decît la disciplinele generale.

Scopul principal al lucrărilor de laborator este de a deprinde pe studenţi în lucrările analitice şi a-i ajuta să însuşească cît mai temeinic şi mai uşor materialul studiat. De multe ori însă, prin modul de organizare al lucrărilor de laborator ca şi prin realizarea acestora nu se ajunge la obiectivele dorite. Alături de multe cauze secundare ale acestei situaţii, una din cele principale este organizarea şi conducerea nesatisfăcătoare a lucrărilor de laborator. Lucrările practice de laborator, în special cele executate de către studenţii din ultimii ani de la grupele de specializare, trebuie să tindă să devină mici lucrări originale în care studentul să poată urmări un proces sau un fenomen, trezindu-i astfel interes şi seriozitate.

Stabilirea unei tematici cuprinzînd lucrări mai complexe de laborator şi organizarea individuală a executării lucrărilor, ar ridica în mod considerabil eficacitatea lucrărilor practice în formarea tinerilor specialişti.

Alături de lucrările practice de laborator, studenţii facultăţii de chimie execută la sfîrşitul anului IV, practica în producţie. Perioada de practică pe toată durata studiilor este de 6 săptămîni. În acest timp, studenţii urmăresc desfăşurarea unui proces tehnologic din întreprinderea în care execută practica şi lucrează în laborator, analizînd materia primă, produsele fabricate şi urmărind diversele stadii ale procesului industrial. Constatăm cu satisfacţie faptul că prin executarea practicii în producţie, studenţii se înarmează cu

multe cunoştinţe practice, îşi cimentează cunoştinţele teoretice şi dobîndesc o perspectivă mai largă în tratarea problemelor cu care sînt puşi în faţă. Prin aceasta, industria aduce un însemnat aport la completarea pregătirii cadrelor de chimişti.

Legătura facultăţilor cu producţia în formarea şi perfecţionarea cadrelor — o necesitate vitală în cadrul progresului actual

Misiunea facultăţilor în formarea specialiştilor nu poate fi considerată ca fiind încheeată odată cu terminarea studiilor. În activitatea lor practică tinerii chimişti se lovesc de greutăţi care pot fi mai uşor îndepărtate prin legăturile pe care aceştia le au cu instituţia în care s-au format. De la aceasta din urmă ei pot primi un sprijin efectiv pentru calificarea şi pentru îmbunătăţirea muncii lor, precum şi informaţii asupra noutăţilor în ştiinţă. Menţinerea legăturii cu acei care i-au format este necesară, de asemenea pentru îmbunătăţirea activităţii însăşi în institutele de învăţămînt superior. Generalizînd şi analizînd greutăţile pe care le întîmpină absolvenţii în munca lor, se pot îmbunătăţi planurile de învăţămînt ca şi metodele de lucru. Deocamdată între facultăţile de chimie şi producţie se realizează numai contacte separate şi lipsite de o organizare. Unul din exemplele unei colaborări rodnice poate fi considerată venirea a mulţi tineri din producţie la facultăţile de chimie din Iaşi, Cluj şi Bucureşti pentru a studia metode de analiză polarografică, precum şi alte metode de lucru.

Încadrarea tinerilor absolvenţi fără a se ţine cont de specialitatea aleasă crează prejudicii, atît producţiei în care aceştia îşi duc activitatea, cît şi perfecţionării cadrelor în anumite sectoare de activitate.

Organizarea unor cursuri suprauniversitare la care să fie invitaţi tinerii din producţie ca şi organizarea unor întîlniri a vechilor absolvenţi cu cadrele care i-au format ar avea drept consecinţă o îmbunătăţire a activităţii ambelor părţi.

In concluzie: 1. Actuala dezvoltare a producţiei pe baza noilor cuceriri ale ştiinţei şi tehnicii reclamă cu multă evidenţă necesitatea ca în procesul de producţie alături de inginerii chimişti să se găsească şi chimişti, aceştia din urmă avînd rolul de a cerceta decurgerea reacţiilor chimice ca şi studiul diferiţilor factori care condiţionează decurgerea acestora ca : presiunea, temperatura, catalizatorii, etc. În centrul pregătirii unor asemenea specialişti trebuie să stea pe lîngă disciplinele de chimie clasică, chimia fizică, matematica şi fizica reacţiilor chimice ca şi studiul diferiţilor factori care condiţionează petrecerea acestora ca : presiunea, temperatura, catalizatorii, etc. În centrul pregătirii unor asemenea specialişti trebuie să stea pe lîngă disciplinele de chimie clasică, chimia fizică, matematica şi fizica. Inginerul chimist şi chimistul, veniţi din direcţii deosebite, se întîlnesc din acest punct de vedere pe acelaşi drum, însă locurile lor nu trebuie să fie schimbate şi nici confundate.

2. Pregătirea chimiştilor în facultăţile de chimie trebuie să corespundă cerinţelor producţiei ; ea trebuie să aibă drept obiectiv principal crearea unor cadre de cercetători care să poată contribui în mod viabil la progresul producţiei.

3. Înnoirea continuă a programelor de învăţămînt în corespundere cu cele mai noi progrese din ştiinţă şi tehnică trebuie să fie o preocupare permanentă în vederea creării unui specialist înarmat cu o ştiinţă viabilă şi creatoare.

4. Menţinerea unei permanente legături a absolvenţilor din producţie cu facultăţile din care au plecat, constituie o necesitate pentru a îmbunătăţi reciproc activitatea, atît în domeniul producţiei însăşi, cît şi în acel al învăţămîntului.

*

Facultăţile noastre de chimie cu noua lor structură şi misiune au condiţii din ce în ce mai bune pentru realizarea acestor ţeluri.

Tradiţia unei munci pline de devotament şi patriotism lăsată moştenire de la iluştrii noştri chimişti ca: Longinescu şi Istrate, Poni şi Bogdan, Spacu şi Gheorghiu şi mulţi alţii, ca şi munca creatoare care se desfăşoară astăzi în facultăţile de chimie şi în Institutele de cercetări, în care regimul nostru de democraţie populară crează condiţii de lucru inexistente în trecut, constituie o chezăşie sigură pentru o dezvoltare şi mai mare a învăţămîntului chimiei în ţara noastră, dezvoltare care să asigure crearea de specialişti necesari industriei şi progresului general al ştiinţei şi tehnicii.

PREGĂTIREA PRACTICĂ A INGINERILOR CHIMIŞTI ÎN LABORATOARE ŞI UZINE

Prof. ing. T. SĂVEANU

În ultimii 30 de ani concepţia asupra pregătirii inginerilor chimişti s-a schimbat mult. În acest timp s-a cristalizat rolul multor discipline care stau la baza pregătirii inginerului chimist. Mai mult, putem spune că în această perioadă s-a conturat rolul precis al inginerului chimist, iar astăzi credem că se poate afirma că, din discuţiile duse asupra pregătirii şi rolului inginerului chimist, rezultă clar că o anumită concepţie este cea mai bună şi anume aceea pe care o aplicăm şi noi în facultăţile noastre.

Din această concepţie, mă voi ocupa în acest referat numai de pregătirea practică pe care o primeşte inginerul chimist în laboratoarele din facultate şi în uzină la stagiile de practică.

Formele de activitate didactică pe care le parcurge studentul în anii de studii sînt : curs, seminar, laborator, proiect, practică în producţie.

Nu se poate concepe o bună pregătire a inginerului chimist fără una din aceste forme de activitate. Modul cum trebuie corelate între ele şi durata afectată fiecăreia constituie o problemă permanentă în pregătirea inginerului chimist.

Mai jos vom da proporţia acestor forme de activitate, raportată la 1 oră de curs, atît la disciplinele comune, cît şi la disciplinele de specializare.

Menţionăm că disciplinele de specializare variază de la 17,2 la 18,9 % din totalitatea orelor pe care le face studentul, iar în ce priveşte practica, studentul face 4 stagii de practică care durează un total de 24 de săptămîni, ceea ce reprezintă 17 % la numărul de săptămîni de învăţătură.

Discipline comune:

curs	1 oră
seminar	0,51 ore
laborator	0,75 ore
proiect	0,036 ore

Discipline de specializare:

curs	1 oră	
seminar	0,062 ÷ 0,10	la diverse secţii
laborator	0,75 ÷ 1,00	
proiect	0,09 ÷ 0,19	

Din aceste cifre rezultă că raportul între ore de curs şi ore de laborator creşte puţin la disciplinele de specializare. La seminar însă raportul acesta, care este 0,51 la disciplinele generale, scade la cele de specializare (numai 0,062 — 0,10). Acest lucru nu este anormal. La disciplinele generale, seminariile au un mare rol. Ele clarifică, adîncesc şi completează materialul prelegerilor pe de o parte şi pe de altă parte deprind pe studenţi cu tehnica calculului numeric. La specializare acest rol este preluat în parte de calculele ce se fac la lucrările practice, dar mai ales la proiecte.

Pentru comparare dăm cîteva date privind aceeaşi proporţie la cîteva facultăţi de chimie industrială din alte ţări.

Ore lucrări practice la o oră curs

Strassbourg	2,05
Paris	1,82
Nancy	1,21
Manchester	1,26
Massachussets (cercetare)	1,086
Massachussets (inginer chimist)	0,32

Se constată din acest tablou că orele de lucrări practice în alte ţări sînt mai multe decît la noi.

În Franţa pregătirea inginerului chimist suferă încă influenţa puternică a pregătirii pe care o primesc chimiştii în universitate. Variaţia cifrelor după localitate se explică prin influenţele locale în pregătire.

În Anglia, pregătirea inginerului chimist se face pe concepţia unei pregătiri comune la început a tuturor inginerilor şi deci compararea aici are un rol de informare.

Cifra relativ la situaţia din S.U.A. este nesigură, dar cred că se apropie de aceea de la noi.

Din discuţia acestor cifre se desprinde întrebarea: Proporţia de lucrări practice faţă de celelalte forme de învăţămînt este justă?

Este greu de dat un răspuns aici. Se poate afirma din analiza amănunţită a planurilor de învăţămînt, că în ansamblu volumul de lucrări practice este în concordanţă cu celelalte forme de activitate.

Să ne oprim puţin asupra proiectelor pe care le execută studenţii de la facultatea de chimie industrială. Ei execută 5 proiecte:

Primul proiect pe care îl fac (în anul III) este la Organe de maşini şi reprezintă calculul de rezistenţă la o maşină sau un aparat din tehnologia chimică.

Al doilea proiect îl fac la disciplina de Procese şi aparate (în anul IV). Aici dimensionează cu toate detaliile o instalaţie de evaporare, uscare etc.

Al treilea proiect, un proiect tehnologic şi al patrulea, un proiect de utilaj (în anul V) se fac la disciplinele de specializare. Acestea sînt cele mai complexe proiecte şi în ele studentul aplică toate cunoştinţele primite în anii de studii.

Proiectul ultim, al cincilea, este proiectul de diplomă. În el studenţii trebuie să aplice tot ansamblul cunoştinţelor primite în anii de studii.

Despre lucrările practice de laborator

Se pot distinge trei grupe de laboratoare la facultăţile de chimie industrială:

— laboratoare de chimie,
— laboratoare de cultură tehnică generală,
— laboratoare de specializare.

Laboratoarele de chimie se ocupă de aceleaşi lucrări de laborator ca şi la facultăţile de chimie de la universitate, iar concepţia şi volumul lor sînt aproape identice. Aici sînt cuprinse laboratoarele de anorganică şi chimie analitică, chimie organică, chimie fizică şi electrochimie.

Dotarea laboratoarelor la aceste discipline pentru majoritatea lucrărilor este bună, totuşi lipsesc multe aparate care ar trebui cît mai repede procurate pentru ca utilarea laboratoarelor să fie adusă la nivelul de dotare modern al acestora.

Aceasta cu atît mai mult cu cît astfel de aparate sînt folosite în laboratoarele din industrie şi necunoaşterea operării lor atrage după sine folosirea nesatisfăcătoare a acestor aparate sau chiar deteriorarea lor.

Deşi inginerul chimist este destinat să lucreze în fabricaţie nu în laborator, totuşi el trebuie să cunoască aproape tot aşa de bine ca şi chimistul industrial tehnica laboratoarelor de chimie.

Ceea ce trebuie introdus în plus, atît în cursuri cît şi la lucrările de chimie ca şi la lucrările de la celelalte laboratoare sînt lucrări cu aparate de analiză şi control, întrebuinţate în fabricaţie, care au construcţie specială şi care se bazează pe principii fizico-chimice.

Laboratorul de tehnologie chimică generală şi de tehnologie organică specială formează puntea de trecere între laboratoarele de chimie şi de specializare. Caracterul lor este în cea mai mare măsură de natură chimică.

Aşa după cum multe ministere au sprijinit dotarea facultăţilor care le crează cadrele de specialişti (Ministerul Agriculturii, Sănătăţii, etc), tot aşa sîntem de părere că Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei şi întreprinderile chimice sînt interesate în dotarea laboratoarelor de la facultăţile de chimie industrială spre a putea pregăti inginerii chimişti la nivelul tehnicii actuale.

Laboratoarele de cultură tehnică generală: rezistenţa materialelor, electrotehnică şi termotehnică depind de alte facultăţi şi în general sînt utilate la nivelul cerut.

Tot aici intră şi laboratorul de Procese şi aparate care este introdus mai recent în pregătirea inginerului chimist.

Tot de dată recentă sînt şi laboratoarele de la secţiile de specializare.

Laboratorul de Procese şi aparate şi laboratoarele de la secţiile de specializare sînt urmate numai de inginerii chimişti şi, împreună cu laboratoarele de cultură tehnică generală şi proiecte, constituie diferenţa esenţială în pregătirea practică a inginerilor chimişti faţă de chimiştii formaţi în universităţi.

Lipsa acestor laboratoare şi conţinutul cîtorva cursuri constituia deficienţa de bază în pregătirea inginerilor chimişti pregătiţi la noi şi îi punea în inferioritate faţă de inginerii pregătiţi în străinătate.

În străinătate laboratoarele de Procese şi aparate au o vechime de cel mult 25 — 30 de ani. Fiind de dată mai recentă, literatura referitoare la lucrările de laborator este limitată şi concepţia lucrărilor este încă nestabilizată. Se tinde acum să se treacă de la lucrări cu aparatură mare tip industrial la lucrări pe aparate de dimensiuni mai mici, dar care să păstreze forma şi caracteristicile celor din fabrici.

Lucrările ce se fac la laboratorul de Procese şi aparate se referă la curgerea fluidelor, transmiterea căldurii, măsurarea debitelor şi lucrări privind funcţionarea şi calculul aparaturii la fiecare din operaţiile ce se întîlnesc curent în tehnologia chimică (evaporare, distilare, absorbţie, sfărîmare etc).

La secţiile de specializare, lucrările de laborator trebuie să constea din secţii singulare caracteristice diverselor industrii principale din specialitatea respectivă. Literatură de informare pentru astfel de lucrări este foarte puţină şi dispersată, aşa încît trebuie conceput şi creat totul.

Oricum, astfel de lucrări practice pentru laboratoarele de Procese şi aparate şi pentru Tehnologii au un rol extrem de important în formarea inginerului chimist. Studentul fixează fenomenele ce se petrec în aparate, învaţă operarea aparatului şi a echipamentului auxiliar (pompe, ventilatoare, ventile, garnituri etc) şi verifică concordanţa formulelor de calcul cu datele scoase din experienţă.

Ca rezultat final aceste lucrări de laborator pe aparate semiindustriale au ca efect scurtarea perioadei de punere la punct a inginerului chimist nou angajat într-o întreprindere chimică.

Aparatele semiindustriale au dimensiuni relativ mari. Diametrul poate ajunge pînă la 0,5 m, iar înălţimea la unele aparate chiar 4 — 5 m. În plus fiecare instalaţie în care sînt montate astfel de aparate, instalaţie care constituie o lucrare cu studenţii, ocupă în medie o suprafaţă de 50 m². De aceea lucrările practice pe instalaţii semiindustriale trebuie să se execute în hale. În aceste hale, pentru laboratorul de Procese şi aparate se montează 2 sau 3 tipuri din aparatele caracteristice pentru fiecare operaţie.

În ele se rezervă loc şi pentru cercetări pe scară industrială, care pot servi atît pentru teme de cercetare propuse de corpul didactic, cît şi pentru cercetarea temelor propuse de industrie.

În executarea lucrărilor cu studenţii este nevoie de grupuri centrale pentru manipularea apei, care se consumă în cantităţi mari, de tablouri centrale de distribuţie de energie electrică, de instalaţie centrală de producere de abur şi de asemenea de maşini de produs presiune şi vid, care crează în mare măsură ambianţa din fabrici.

Suprafaţa clădită a unei hale pentru nevoile unei facultăţi de chimie industrială cu 5 secţii se poate evalua la 4000 m² care să servească pentru laboratorul de Procese şi aparate şi pentru laboratoarele de la cele 5 secţii de specializare.

Numai pentru laboratorul de Procese şi aparate şi pentru secţia de Tehnologia substanţelor anorganice s-a făcut

proiectul unei hale de 81 × 24 m (1944 m²), în care s-ar consuma pe ora de lucrări cu studenţii

30 m³ apă,
4 tone abur şi
100 kWh energie electrică.

Aceste cifre constituie un criteriu pentru aprecierea mărimii unei hale.

La nivelul actual de pregătire a studenţilor nu se poate concepe o facultate de chimie industrială fără lucrări în hală.

Lucrul în hală are un efect favorabil şi asupra eficacităţii stagiilor de practică, prin faptul că studenţii se obişnuiesc din hală cu aparatura din uzine şi cu manipularea ei.

În plus trebuie accentuat că halele ar servi pentru o colaborare mai strînsă între uzine şi facultate prin studierea în comun a unor probleme de producţie : în facultate în sticlă în laborator, şi în pilot în hală, iar în uzină în faza industrială. Acest lucru este frecvent aplicat în Uniunea Sovietică şi în alte ţări.

Dar pentru construirea acestor hale s-au elaborat deocamdată teme de proiectare. Problema construirii clădirilor este simplă. Mai grea este utilarea lor cu posibilităţile pe care le au institutele politehnice. Aparatele şi instalaţiile necesare se pot uşor construi în fabricile chimice, conform specificului întreprinderii.

Construirea halelor este o problemă care trebuie soluţionată cît mai curînd, în interesul progresului industriei noastre chimice.

Sprijinul Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei al întreprinderilor ce depind de el şi al altor ministere de care depind unele secţii de specializare trebuie să constea în construcţia aparatelor şi utilajelor necesare pentru lucrări.

Practica studenţilor în producţie

La lucrările Congresului al II-lea al P. M. R. s-a arătat că practica în producţie prezintă încă lipsuri mari. De asemenea, tov. Miron Constantinescu, ministrul învăţămîntului, la Conferinţa pe ţară a asociaţiilor studenţeşti din R.P.R., arată că se prevăd măsuri de îmbunătăţire a practicii studenţilor în producţie în proiectul de mai bună organizare a învăţămîntului superior.

În consecinţă problema este importantă şi trebuie găsite căile pentru rezolvarea ei.

Practica în producţie este executată de studenţi în întreprinderi. Este singura formă de activitate didactică care nu se face în interiorul instituţiei de învăţămînt, unde activitatea studenţilor este uşor controlată.

Aşa fiind situaţia, la desfăşurarea practicii participă atît facultăţile, cît şi întreprinderile şi deci înlăturarea lipsurilor existente impune sarcini atît facultăţilor, cît şi întreprinderilor. Rolul practicii în producţie în pregătirea inginerului chimist este :

— de a-i arăta modul cum se aplică în producţie cunoştinţele primite în facultate ;

— de a-i da unele cunoştinţe în plus faţă de cele primite în facultate, care numai în producţie pot fi însuşite ;

— de a-l obişnui cu viaţa de fabrică ;

— de a-i permite să verifice la aparatele industriale precizia calculului numeric pe care îl face la seminarii, lucrări practice şi proiecte. Trecînd la concepţia desfăşurării practicii se pot spune următoarele :

În unele ţări se preconizează efectuarea unui an de practică imediat după ce studentul a dat examenul de intrare în facultate. Acest lucru are oarecare sens la facultăţile mecanice, dar nu la cele de chimie.

Practica este concepută să se desfăşoare paralel cu predarea disciplinelor din facultate. Studentul vede cu alţi ochi aceeaşi operaţie industrială pe măsură ce parcurge anii de studii. În acest mod însuşirea cunoştinţelor la practică este mai raţională, iar durata practicii poate fi redusă.

Ceea ce este de menţionat în mod cu totul special este faptul că *o parte din cunoştinţele necesare formării inginerului chimist, studentul le primeşte numai la practică nu şi în facultate căci* numai acolo trebuie şi pot fi însuşite, iar aceste cunoştinţe trebuie specificate atent în programele de practică spre a fi numai decît însuşite de studenţi.

Studenţii execută practica în 4 perioade : după anul I, o practică pregătitoare ; după anul III practica generală în producţie ; după anul IV practica de specializare în producţie şi după anul V practica de proiect de diplomă. Reamintim că toată durata practicii în producţie este de 24 săptămîni, adică 17% din activitatea desfăşurată în facultate, ceea ce reprezintă aproape 6 luni.

Să schiţăm în cîteva cuvinte conţinutul şi rolul fiecărei practici.

— *Practica pregătitoare* se ocupă cu operaţiile ce se fac la maşinile-unelte şi cu procesele de tehnologie mecanică şi în plus cu modul cum este organizat şi folosit un atelier de întreţinere într-o industrie chimică.

Este de observat că studenţii nu au pregătire în aceste domenii din facultate şi deci ei trebuie mult sprijiniţi la aceeaşi practică. Este de dorit ca studenţii să execute unele piese simple la diferitele maşini-unelte (minghină, maşină de găurit, etc).

— *Practica generală în producţie* este făcută de studenţi după anul III. Studenţii aplică la această practică cunoştinţele primite la disciplinele de cultură tehnică generală. Studenţii se ocupă de studiul funcţionării, calculului şi construcţiei fiecărui aparat în parte, de asemenea de staţiile de forţă şi de producere de abur şi de schemele generale de apă, abur, energie, canalizare.

— *Practica în producţie după anul IV* este o practică de ansamblu şi de profunzime. Studentul a parcurs toate disciplinele generale şi 1/2 din disciplinele de specializare. El are deci aproape toate cunoştinţele pe care le primeşte la studii un inginer chimist. De aceea practica după anul IV trebuie să cuprindă tot domeniul de care se ocupă inginerul chimist în primele posturi pe care le ocupă după angajarea lui în producţie.

În prima perioadă a practicii studentul se ocupă de cunoaşterea elementelor generale şi comune ale întreprinderii care sînt în legătură cu secţia în care îşi va desfăşura activitatea după terminarea studiilor.

În perioada a doua, care reprezintă 2/3 din perioada practicii studentul se ocupă de studiul aprofundat al unei secţii, unde nu trebuie să-i scape nici un element de care va trebui să se ocupe apoi în activitatea lui de inginer chimist în secţie.

Important în perioada studierii unei secţii este ca studentul să se ocupe de toate posturile existente în secţie, anume ca operator la diversele aparate şi maşini, ca ajutor de maistru şi ca ajutor de şef de secţie.

Bineînţeles că el nu va putea lucra efectiv la toate aceste posturi, avînd în vedere volumul de muncă pe care trebuie să-l depună pentru îndeplinirea întregului program de practică. Important este ca el să lucreze efectiv la cîteva aparate principale şi pentru tot restul de operaţii să încerce să se transpună în rolul operatorului spre a-şi da seama de obligaţiile ce revin fiecărui post.

— *Practica pentru proiectul de diplomă* după anul V are rolul de a oferi studentului posibilitatea culegerii de date pentru proiectul de care se ocupă la examenul de stat. El are toate cunoştinţele necesare şi aici le aplică numai pentru a-şi întocmi proiectul de diplomă.

Îmbunătăţirea desfăşurării practicii se poate realiza prin următoarele măsuri :

O colaborare mai activă între facultate şi fabrică pe baza discuţiei ample asupra rolului şi modului de desfăşurare a fiecărui practici. Facultăţile trebuie să trimită programe detailate de practică, adaptate la fiecare întreprindere. Conducătorul de practică trimis de facultate trebuie să stea cu studenţii toată durata practicii, iar întreprinderile trebuie să degreveze delegaţii cu practica de alte sarcini de producţie.

Un rol esenţial în formarea studenţilor la practică îl are calculul numeric. Nu se poate concepe un student bine pregătit care nu face un volum cît mai mare de calcule numerice la practică. În producţie numai cifrele vorbesc şi de aceea studentul trebuie să aplice relaţiile de calcul studiate la facultate, la practică şi din valorile numerice găsite cu datele experimentale măsurate de el la aparatele industriale, să constate gradul de concordanţă între acestea şi valorile obţinute la seminarii, laboratoare şi proiecte. Studentul capătă aşa siguranţă în mînuirea elementelor de calcul şi îşi dă seama de ordinul de mărime al erorii ce survine în calculele tehnice.

Pentru calcule, studentul trebuie să măsoare diverse mărimi fizice și parametri, pentru care are nevoie de aparate și instrumente de măsură. Deseori întreprinderile nu dispun de ele și de aceea tot prin colaborare mai strînsă cu facultatea s-ar putea soluționa și această problemă.

O altă lipsă care diminuează efectul practicii este subaprecierea la facultăți a rolului colocviului de practică. Trebuie să se creeze o tradiție că la colocviile de practică studenții sînt ascultați din toate disciplinele făcute pînă la practica respectivă. În acest mod studenții sînt puși în situația de a îmbina toate cunoștințele învățate la diversele discipilne în cadrul concret al unei probleme de care se ocupă la practică.

*

Față de sarcinile industriei chimice în economia națională în cincinalele viitoare se impune ca facultățile de chimie industrială să scoată ingineri chimiști cît mai bine pregătiți.

Pentru realizarea acestei misiuni facultățile dispun de cadre calificate, dar nu dispun încă de toată aparatura modernă necesară în dotarea laboratoarelor, care propunem să fie procurată și cu sprijinul Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei.

De asemenea, facultățile trebuie să fie înzestrate cît mai repede cu hale în care să se execute lucrările practice cu studenții pe instalații semiindustriale la disciplinele de Procese și aparate și la tehnologiile de specializare. Instalațiile necesare pentru lucrări se pot construi în țară și propunem să fie făcute la diversele unități ale Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei, conform specificului lor.

Lipsurile ce apar în practica studenților se pot înlătura prin următoarele măsuri:

— O colaborare mai strînsă între facultate și întreprinderi și un interes mai mare pentru buna desfășurare a practicii.

— Un control mai activ din partea facultăților asupra modului cum se desfășoară practica.

— Conducătorii de practică să stea cu studenții pe toată durata practicii.

— Conducerile întreprinderilor să degreveze personalul însărcinat cu supravegherea practicii de alte obligații.

— Să se stabilească la fiecare întreprindere un program concret de practică, care să fie discutat în prealabil de delegatul fabricii și de conducătorul practicii.

— Să se mărească exigența la colocviul de practică.

*

Sperăm că acest referat va trezi interes în masa inginerilor și tehnicienilor și discuțiile pe care le va provoca vor contribui la îmbunătățirea pregătirii viitorilor ingineri chimiști.

PROBLEMA CURSURILOR POST-UNIVERSITARE DESTINATE CADRELOR TEHNICE SUPERIOARE DIN SECTORUL CHIMIC

Conf. I. CURIEVICI

Problema cursurilor post-universitare destinate ridicării nivelului tehnico-științific al inginerilor a constituit în ultimii doi ani obiectul a numeroase discuții și consultări între ministere, Academie și Consiliul Central ASIT. Din aceste discuții, a rezultat că atît ministerele, cît și numeroși ingineri din producție socotesc necesară organizarea, sub o formă sau alta, a unor cursuri pentru perfecționarea tehnico-științifică a inginerilor.

După cum se știe, problema pregătirii post-universitare a inginerilor se pune astăzi în multe țări ca rezultat al unor trăsături specifice ale tehnicii contemporane. În țările socialiste, efortul caracteristic de a merge în fruntea tehnicii, lupta dîrză împotriva rutinei și a tot ceea ce este învechit, dă acestei probleme o și mai mare acuitate. În U. R. S. S., în R. P. U. și în alte țări socialiste, s-a organizat încă cu cîțiva ani în urmă un învățămînt post-universitar pentru ingineri.

Limitîndu-ne la domeniul ingineriei chimice socotim că factorii cari impun organizarea unor cursuri post-universitare în țara noastră sînt următorii:

Evoluția rapidă a științei și tehnicii chimice contemporane

În ultimii 20 de ani industria chimică și bazele teoretice ale ingineriei chimice se dezvoltă atît de repede, încît chiar un inginer foarte bine pregătit în institutele de învățămînt superior rămîne într-un timp foarte scurt sub nivelul cerut, dacă nu-și completează, pe o cale sau alta, cunoștințele. În adevăr, în ultimele două decenii apar mereu industrii chimice noi și în special industrii chimice de sinteză pe baze catalitice, se generalizează procesele continui, se introduc tot mai mult procese la temperaturi și presiuni mari, apar zi de zi noi materiale de construcție a aparaturii chimice cu proprietăți deosebite. Concomitent și în legătură strînsă cu dezvoltarea industriei chimice, are loc o dezvoltare rapidă a bazelor teoretice ale proceselor chimice. Chimia clasică este departe de a mai fi suficientă pentru pregătirea inginerului chimist; adevăratele baze ale ingineriei chimice devin structura materiei, termodinamica și cinetica chimică, teoria proceselor fizice și chimice unitare. În fine, metodele fizice de analiză tind să înlăture în mare măsură analiza chimică clasică.

Este evident că un inginer chimist absorbit de munca curentă din producție, nu poate, de cele mai multe ori, să-și însușească singur noile cunoștințe necesare pentru a urmări și aplica tehnica nouă.

Necesitatea de a atenua presiunea rutinizantă a producției

Inginerul chimist care răspunde sub aspect tehnic și organizatoric de producție, este supus, ca de altfel orice inginer, unei presiuni deformante, rutinizante din partea întregului ansamblu de sarcini și a condițiilor în care lucrează. Volumul mare de muncă administrativă, problemele tehnice mărunte dar absorbante, îl fac să capete relativ repede distanță și, din nefericire, uneori chiar dispreț față de elementul teoretic. Este drept că în industria noastră chimică au acționat în ultimii ani și acționează din ce în ce mai mult, factori cari se opun anchilozării științifice și tehnice: construirea unui număr mare de unități noi, extinderea și înnoirea unităților vechi au creat prin circulația de oameni și idei un climat mai favorabil pentru dezvoltarea inginerului chimist. Literatura tehnică sovietică, atît de adîncă și atît de practică în același timp, materialul pus la dispoziție de I. D. T., legăturile cu institutele de învățămînt și de proiectare, centrele uzinale de cercetări — toate acestea au înviorat posibilitățile multor ingineri chimiști și i-au menținut sub unele aspecte la nivelul actual al științei și tehnicii. Cu toate acestea însă, munca administrativă, lipsa multor reviste de specialitate, tradiții și fenomene nesănătoase, continuă să apese asupra inginerilor chimiști. Participarea la cursuri post-universitare ar constitui nu numai un prilej de îmbogățire a cunoștințelor, ci și o schimbare de climat, un concediu reconfortant în aerul tare al teoriei și al ultimelor progrese ale tehnicei.

Necesitatea de a lichida urmările subordonării noastre economice și tehnice din trecut

Subordonarea economică și tehnică din trecut a industriei noastre chimice față de capitalismul și tehnica apuseană a exercitat un efect paralizant asupra inginerilor chimiști cantonîndu-i adesea în cercul cunoștințelor dobîndite în vechile noastre instituții de învățămînt tehnic superior. Situația

aceasta a dus şi la formarea unei concepţii false asupra inginerului chimist care a fost înţeles ca un practician fără posibilităţi creatoare. Deşi puternic zdruncinată, concepţia aceasta mai stăruie şi astăzi pe alocuri, influenţînd negativ şi asupra dezvoltării tinerelor cadre de ingineri chimişti. Crearea cursurilor post - universitare ar contribui la lichidarea acestor urmări ale trecutului.

Măreţele perspective de dezvoltare a industriei noastre chimice

Perspectivele care includ sporirea considerabilă a numărului de unităţi şi mai ales a industriei moderne de sinteză, introducerea unui utilaj nou, automatizarea, etc, reclamă imperios ingineri chimişti cu solidă pregătire teoretică, capabili să aplice termodinamica şi cinetica chimică, să utilizeze pe baze ştiinţifice aparatura chimică, să modifice şi să perfecţioneze procesele tehnologice, să mărească productivitatea etc. Noul echipament şi noua noastră industrie chimică vor da rezultatele scontate numai în măsura în care vor fi conduse de ingineri chimişti cu competenţa necesară.

Aceştia sînt, credem, principalii factori care impun organizarea unor cursuri pentru perfecţionarea tehnico-ştiinţifică a inginerilor chimişti. Trecerea lor în revistă ne va fi utilă pentru stabilirea modului în care trebuie concepute şi organizate asemenea cursuri.

Să ne punem acum tocmai această problemă : de ce fel de cursuri au nevoie inginerii? De cursuri *generale*, axate pe bazele ingineriei chimice sau, de cursuri de *adîncă specializare* sau în fine de cursuri generale urmate de cursuri de mare specializare? Părerile sînt, pe cît ştim, împărţite. La un moment dat s-a ajuns la concluzia că deocamdată este necesar să se organizeze pentru inginerii chimişti trei cursuri speciale şi anume :

— inginerie nucleară
— protecţia contra coroziunii,
— aparate de măsură şi control.

Pentru aceste trei cursuri s-au alcătuit şi programe, s-au fixat conferenţiarii şi s-a găsit că cea mai bună soluţie este organizarea lor sub formă de cursuri serale (odată pe săptămînă, timp de doi ani) în Bucureşti. Nu ştim dacă propunerile acestea, făcute de Consiliul Central ASIT anul trecut, mai sînt menţinute. Oricum, pe noi nu ne satisfac şi socotim că întreaga problemă trebuie reexaminată.

Mai întîi am vrea să observăm că stabilirea caracterului cursurilor post-universitare (generale, de specializare, etc) trebuie făcută nu în general, ci de la specialitate la specialitate inginerească, după situaţie şi nevoi. În al doilea rînd e necesar să ţinem seama la fiecare specialitate de structura corpului ingineresc respectiv. Se poate întîmpla ca situaţia şi nevoile sectorului electrotehnic, de pildă, conjugate cu structura corpului ingineresc respectiv, să impună altă soluţie decît în cazul ingineriei chimice.

Întrucît în cele ce urmează stăruim numai asupra sectorului chimic, observaţiile şi propunerile noastre nu au deci prin ele însile un caracter general.

Care este sub aspectul pregătirii structura corpului ingineresc din sectorul chimic? Este ea unitară sau nu? Răspunzînd la aceste întrebări şi discutînd nevoile eventualelor categorii de ingineri în raport cu imperativele industriei chimice, vom putea stabili mai uşor felul în care trebuie concepute şi organizate cursurile post-universitare.

În cadrul corpului de ingineri chimişti din ţara noastră e pot deosebi credem. două categorii de ingineri. În fond, n industria chimică lucrează astăzi ingineri formaţi între anii 1922 şi 1955. Între anii 1922 — 1948, adică pînă la reforma învăţămîntului programul facultăţilor de chimie industrială (respectiv al secţiilor sau institutelor tehnologice universitare) a fost aproximativ constant şi unitar. Cam acelaşi program era în această epocă în majoritatea ţărilor din Europa. Pe baza lui nu s au pregătit unii ingineri chimişti în sensul de astăzi al cuvîntului, ci mai curînd chimişti cu cunoştinţe tehnice şi tehnologice.' Pregătirea primită permitea totuşi dezvoltarea ulterioară a inginerului pe baza experienţei, a studiului şi în genere a eforturilor personale. Mulţi ingineri chimişti formaţi în această perioadă au progresat continuu, devenind cadre competente şi conducătoare ale industriei chimice. Vorbind generic, inginerii chimişti formaţi în perioada la care ne referim, sînt astăzi ingineri cu experienţă, pricepuţi în organizarea producţiei, în conducerea proceselor tehnologice, cu cunoştinţe practice solide asupra aparaturii chimice şi cu o bună cultură tehnică generală. Trebuie recunoscut însă că mulţi dintre aceşti ingineri nu au putut urmări progresele bazelor teoretice ale ingineriei chimice şi chiar au pierdut din nivelul lor teoretic iniţial. Cursurile post-universitare cu caracter general, plasate în miezul teoretic al ingineriei chimice (matematică, termodinamică, cinetică chimică, operaţii şi procese unitare) ar putea fi uneori neatrăgătoare pentru această categorie de ingineri chimişti. În schimb i-ar putea interesa cursuri de *tehnologie chimică specială*, precedate de un număr adecvat de ore de chimie fizică. Experienţa lor bogată ar fi fecundată prin studierea temeinică a progreselor pe plan mondial ale tehnologiei respective, prin adîncirea fizo-chimismului, proceselor şi prin schimbul de idei cu colegii de la toate uzinele cu acelaşi specific.

Inginerii formaţi între anii 1948 — 1955, adică după reforma învăţămîntului, prezintă alte particularităţi. Reforma din 1948 a introdus noua concepţie modernă asupra inginerului chimist, concepţie incontestabil superioară celei vechi. Cum se prezintă aceşti ingineri sub aspectul pregătirii şi eficienţei în producţie? De obicei se spune sau se lasă să se înţeleagă că tinerii ingineri chimişti sînt slab pregătiţi. Lucrul pare ciudat pentrucă reforma învăţămîntului a adus elemente noi în pregătirea lor care ar fi trebuit să le asigure o calificare superioară. Să nu uităm însă că învăţămîntul superior a parcurs între anii 1948 — 1952 o perioadă de consolidare şi că necesităţile economiei naţionale au impus un ritm forţat de formare (învăţămînt mediu de 10 ani, număr extrem de mare de studenţi în facultăţi, ingineri prea tineri, fără personalitate conturată); toate acestea s-au resimţit, desigur, în pregătirea inginerilor chimişti. Nu se poate totuşi contesta că absolvenţii din ultimii 4 — 5 ani au cunoştinţe pe care nu le aveau la absolvire vechii ingineri (cunoştinţe asupra-proceselor şi aparatelor, cunoştinţe de proiectare, cunoştinţe speciale şi o înţelegere ştiinţifică în domeniul anumitor tehnologii). Părerea noastră este că în adevăr noii ingineri chimişti nu corespund întrutotul aşteptărilor, nu sînt la nivelul la care ar trebui să fie, dată fiind noua structură a învăţămîntului, dar nu credem că „sînt slabi" pur şi simplu. Desigur, ei nu intră în producţie cu cunoştinţele practice ale unui inginer chimist cu multă experienţă.Şi nici nu se poate realiza acest lucru: unii au cunoştinţe încă neclarificate deoarece au fost asimilate într-un timp prea scurt; în fine, tinereţea lor exagerată dă uneori o impresie de pregătire fragilă, Dată fiind însă formaţia lor. ei se maturizează şi devin ingineri capabili mai repede decît inginerii de altă dată.

Cu toate lipsurile lor, tinerii ingineri chimişti au posibilităţi mari de a progresa şi trebuie ajutaţi să progreseze dacă vrem să asigurăm o conducere cu adevărat ştiinţifică a industriei chimice. *Ei nu trebuie lăsaţi prea multă vreme fără împrospătare şi o adîncire a cunoştinţelor.* Invitaţi după cîţiva ani de practică în producţie la cursuri post-universitare, ei vor privi cu alţi ochi unele probleme care le-au putut părea aride sau inutile în facultate, şi îşi vor consolida deprinderea de a studia. *Cursurile generale de împrospătare şi adîncire a cunoştinţelor de bază ale ingineriei chimice* pot avea un rol hotărîtor în perfecţionarea tinerilor ingineri chimişti şi în scoaterea lor de sub apăsarea rutinei.

Bineînţeles, aceste cursuri ar putea fi urmate şi de orice inginer mai în vîrstă care doreşte acest lucru, după cum tinerii ingineri pot urma şi cursurile cu caracter tehnologic.

În afara acestor două mari categorii de ingineri care, s-ar părea, reclamă fiecare predominant unul din cele două tipuri de cursuri menţionate, există în industria noastră încă un grup deosebit : inginerii (şi mai ales inginerele) chimişti şi chimiştii cari lucrează în laboratoarele de uzină. Pentru această categorie sînt necesare în primul rînd cursuri care să-i pună la curent cu noile metode de analiză — în special cu metodele fizice de analiză — şi să le permită *însuşirea tehnicii de lucru respective.* La aceste cursuri ar putea participa cu folos inginerii chimişti şi chimiştii din laboratoarele tuturor industriilor, nu numai din industria chimică. Se ştie că în aceste laboratoare există aparatură modernă, scumpă, pentru analize fizice care stă adeseori nefolosită. Însuşirea

reală a noilor tehnici de lucru ar avea o importanţă enormă pentru economia naţională.

Privind în ansamblu situaţia industriei noastre chimice putem remarca că ea se găseşte în faţa unor probleme generale a căror rezolvare nu mai poate întîrzia mult. Asemenea probleme sînt problema coroziunii şi problema aparatelor de măsură şi control, după cum o problemă generală va deveni în curînd şi nu numai pentru industria chimică, problema utilizării în diferite scopuri a răşinilor schimbătoare de ioni. Va trebui să avem un număr de ingineri chimişti cu competenţă deosebită în aceste probleme şi în altele de acelaşi gen. (E drept că problema aparatelor de măsură şi control devine pe zi ce trece o problemă de fizică tehnică; dar chiar dacă de aceste aparate se va ocupa un personal cu formaţie specială, e bine şi necesar ca în fiecare uzină să existe 1 — 2 ingineri chimişti care să le cunoască mai îndeaproape). Organizarea unor cursuri post-universitare consacrate unor asemenea probleme este deocamdată singura cale de a forma specialiştii necesari.

În fine, un ultim tip de cursuri post-universitare pentru inginerii chimişti este reclamat de crearea în ţara noastră a unor industrii chimice noi. O astfel de industrie nouă este industria antibioticelor; pentru formarea personalului necesar s-a procedat la o revalorizare organizată şi de lungă durată a inginerilor chimişti şi a chimiştilor angajaţi de fabrică în timpul construirii ei. La fel va trebui să se procedeze şi pentru industria de cauciuc sintetic, industria de noi mase plastice, etc. Cursul de „inginerie nucleară" propus de Consiliul Central ASIT ar trebui privit în aceeaşi lumină şi organizat în acelaşi mod.

Considerînd stabilite tipurile de cursuri necesare, trecem la discutarea altor probleme ridicate de înfiinţarea acestor cursuri. Vom discuta întîi problema duratei şi a tipului de organizare (serale, cu scoatere din producţie, etc). Aşa cum am arătat, s-a propus ca aceste cursuri să fie de tip seral şi să dureze doi ani. Nu credem că soluţia este bună. Cursuri serale se pot organiza numai în Bucureşti şi poate încă în 1 — 2 oraşe. Ori, baza industriei noastre chimice nu este în Bucureşti şi nici în alte centre universitare, asemenea cursuri la care ar putea participa numai inginerii din Bucureşti nu vor ajuta direct şi imediat producţia, pentrucă lasă în afară tocmai pe inginerii care lucrează în industria chimică de bază. Dealtfel chiar şi pentru Bucureşti aceste cursuri serale extinse pe doi ani vor avea soarta tuturor cursurilor serale: se înscriu mulţi cursanţi şi apoi din diferite cauze (mutări în alte localităţi, deplasări în ţară, lipsă de perseverenţă), rămîn numai cîţiva. În plus, un curs de nivelul celor propuse nu poate fi urmărit uşor de un inginer după 8 ore de producţie. Singura cale de nădejde este *scoaterea cursanţilor din producţie pe o perioadă de 20 — 45 zile după tipul cursului şi concentrarea tuturor formelor de învăţămînt în acest interval.*

S-ar putea obiecta, poate, că se aduc prejudicii producţiei prin deplasarea atîtor ingineri pentru un interval ca cel propus. Trebuie avut însă în vedere că aceste cursuri vor fi în majoritatea cazurilor facultative şi că vor avea în genere un număr mic de cursanţi (30 — 40) pentru a putea da bune rezultate; în plus, ele nu vor funcţiona concomitent.

Am putea cita în sprijinul tezei noastre cursurile post-universitare pentru inginerii chimişti din Franţa, organizate tot pe principiul scoaterii din producţie pe un timp scurt (A se vedea în această privinţă revista Génie Chimique, august 1955, pag. 62, 63).

Unde se pot organiza cursurile? După părerea noastră, cursurile care nu necesită lucrări speciale de laborator se pot organiza în orice centru universitar sau industrial din ţară. Este de preferat organizarea cursurilor generale în centre universitare (unul sau mai multe). Cursurile tehnologice se pot însă organiza foarte bine pe lîngă o uzină; aşa de pildă dacă ar fi necesar un curs pentru industria acidului sulfuric, el ar putea funcţiona la Copşa Mică, să zicem; s-ar realiza astfel şi un schimb util de experienţă între marile uzine moderne şi uzinele mici. Conferenţiarii chiar dacă sînt, de exemplu, profesori universitari, se pot deplasa pentru 5 — 6 zile spre a ţine acolo grupul de prelegeri ce le revin.

O mare atenţie trebuie acordată alegerii conferenţiarilor pentru cursurile post-universitare. Ei trebuie să fie mari specialişti, cunoscuţi din activitatea pe plan teoretic sau practic în domeniul respectiv şi perfect informaţi asupra literaturii de specialitate. Hotărîrea de a înfiinţa un curs sau altul trebuie să fie condiţionată de existenţa unor specialişti capabili să predea aceste cursuri cu competenţă şi autoritate. Cadrele de predare ar putea fi după caz, profesori universitari, cercetători din institutele de cercetare, ingineri din producţie sau din minister.

O altă întrebare care se pune este următoarea: se vor înscrie inginerii facultativ sau vor fi obligaţi să se înscrie la cursuri? Ministerul şi Consiliul Central ASIT au ajuns la concluzia că înscrierile trebuie să fie numai şi numai facultative. Au fost totuşi şi păreri contrare, subliniindu-se că încercările mai vechi de a organiza cursuri post-universitare au eşuat din cauză că ele erau „prea facultative, prea voluntare". Şi noi înclinăm să credem că în unele cazuri cel puţin, ar trebui să se renunţe la înscrierea pur facultativă. Aşa de pildă, dacă o uzină oarecare are în laborator un polarograf pe care nu ştie nimeni să-l utilizeze, ar putea obliga pe unul din ingineri să se înscrie la cursul de polarografie. La fel, uzinele ar putea recomanda stăruitor unora dintre inginerii tineri să participe la cursurile care prezintă interes pentru uzină. Ar fi, neîndoios, inutil şi chiar dăunător să se procedeze la înscriere din oficiu a inginerilor la cursuri. Recomandînd unui inginer să urmeze un anumit curs uzina trebuie să ţină seama de nivelul lui actual, de interesele şi posibilităţile lui reale. Pe de altă parte, niciun inginer care doreşte să se înscrie la cursuri, nu trebuie împiedicat să o facă. Nu ar fi rău dacă la cursurile generale şi la cele tehnologice s-ar cere, pe lîngă înscriere, şi un colocviu, ceea ce ar obliga pe participant să-şi revizuiască în prealabil unele cunoştinţe (matematică, chimie, fizică).

Mai complicată este problema încheerii cursurilor. S-a spus — şi pe drept cuvînt — că inginerii trebuie stimulaţi într-un mod oarecare să urmeze aceste cursuri şi că un asemenea stimulent ar fi acordarea după absolvire a unui certificat de care să se ţină seama la încadrare. Propunèrea este, neîndoelnic, bună. Mai puţin fericită ni se pare propunerea ca aceste certificate să se acorde pe baza unui examen. Oricît am susţine că e necesar să dăm acestor cursuri o organizare tipic universitară, nu trebuie uitat că la ele vor participa oameni maturi care nu ar privi favorabil un examen în forma obişnuită. De aceea socotim preferabil că la finele cursului să se dea un *colocviu*. Corelat cu colocviul de intrare şi cu discuţiile zilnice, acest mijloc ar fi suficient pentru a stabili dacă cursantul şi-a însuşit sau nu cunoştinţele predate. Nu rămîne mai puţin adevărat că aprecierea generală trebuie făcută cu toată seriozitatea şi răspunderea, refuzîndu-se certificatul atunci cînd nu este cazul să fie acordat. Nu trebuie să se înţeleagă însă că posesorul unui asemenea certificat va fi preferat la încadrare *tuturor* inginerilor fără certificat. În industria noastră chimică există, din fericire, ingineri de înaltă calificare care s-au perfecţionat şi se perfecţionează mereu şi a căror valoare nu poate fi pusă în discuţie numai pentrucă nu au urmat un curs post-universitar.

Una din condiţiile fundamentale pentru reuşita cursurilor post-universitare este existenţa la locul de predare a unei bogate documentaţii, căci unul din scopurile cursurilor, de orice tip ar fi, este luarea de contact cu toată literatura de specialitate şi crearea deprinderii de a o cerceta. Cursurile nu pot fi deschise înainte ca Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei în colaborare cu I. D. T. să fi asigurat dotarea lor cu reviste de specialitate din toată lumea şi cu tratatele necesare într-un număr suficient de exemplare. Nu trebuie neglijată procurarea revistelor de informare ca *„Referativnîi Jurnal"*, *„Chemisches Zentralblatt"*, etc., a căror consultare regulată nu este practicată în uzinele noastre.

În fine este necesar să discutăm pe scurt şi problema coloraturii prelegerilor ce se vor ţine în cadrul acestor cursuri. În principiu credem că e bine ca ele să nu poarte amprenta academică obişnuită şi nici să nu capete un caracter de instructaj. Fondul prelegerilor ar trebui axat pe noţiuni, pe principii şi legi, pe rezolvarea numerică a unor probleme concrete, renunţîndu-se pe cît posibil la demonstraţii lungi şi obositoare. Aceste cursuri trebuie să fie direct utile, să dea celui care le-a urmat un instrument nou de lucru şi noi posibilităţi de a rezolva probleme practice imediate. Pregătirea unei asemenea prelegeri cere mult timp şi multă muncă, ceea ce implică prevenirea cu cîteva luni înainte a conferenţiarilor. Trebuie de asemenea pregătit din timp cît mai mult

material grafic, filme documentare, etc. Odată expuse principiile generale, să ne fie permis să grupăm propunerile principale pentru fiecare tip de curs în parte.

I. — **Cursuri de împrospătare şi adîncire a cunoştinţelor fundamentale de inginerie chimică**

Aceste cursuri se adresează inginerilor chimişti care sînt dispuşi să facă efortul necesar şi posedă un anumit volum de cunoştinţe teoretice. Cei înscrişi la cursuri trebuie să-şi revadă în prealabil cunoştinţele de matematică (geometrie analitică, calcul diferenţial şi integral).La începutul cursului susţin eventual, un colocviu.

Durata cursului : 45 zile. Cursanţii sînt scoşi din producţie în această perioadă.

Programul zilnic : 4 ore de curs ; 2 ore de lucrări în laborator sau exemplificări numerice, sau susţinere de referate pe baza documentaţiei puse la dispoziţie ; 2 ore obligatorii studiu individual.

Total ore de curs : $40 \times 4 = 160$ ore.

Disciplinile predate :

— matematică	20 ore
— curgerea fluidelor	15 "
— procese de transfer de căldură şi masă	60 "
— termodinamică chimică	40 "
— cinetică chimică	30
Total	160 ore

Disciplinile se succed în ordinea menţionată. Unii cursanţi se pot înscrie numai la 2 sau 3 din cele 5 discipline, obţinînd pe baza unui colocviu certificatul corespunzător.

Cursul se organizează în centrele universitare, pe lîngă facultăţile de chimie industrială. Numărul maxim de cursanţi admişi ar putea fi de 40.

Cursurile trebuie litografiate.

Pe cît posibil, fiecare uzină chimică ar trebui să trimită 1 — 2 ingineri la aceste cursuri.

Perioada de funcţionare cea mai recomandabilă : 15 iunie — 1 august sau 1 sept. — 15 oct.

II. — **Cursuri de specializare tehnologică**, organizate pentru industrii ca : industria acidului sulfuric, industria pielăriei, industria azotului, etc.

Cursurile se organizează în măsura în care se simte nevoie în ramura respectivă.

Cursurile sînt axate pe procesele tehnologice corespunzătoare.

Durata cursurilor : 25 zile, cu scoatere din producţie.

La intrare, *un colocviu* asupra cunoştinţelor elementare de chimie fizică.

Cursurile urmăresc cunoaşterea nivelului mondial al industriei respective, adîncirea bazelor fizico-chimice ale proceselor, cunoaşterea noilor procese tehnologice, cunoaşterea noului utilaj şi a performanţelor lui, discutarea căilor de mărire a productivităţii, înlesnirea unui schimb temeinic de experienţă între inginerii din aceeaşi ramură industrială.

Programul cursului :

— 4 ore pe zi curs ; 2 ore pe zi lucrări de laborator sau exerciţii numerice sau prezentări de referate pe baza documentaţiei pusă la dispoziţie ; 2 ore obligatorii studiu individual.

Structura cursului ar putea fi într-un caz dat următoarea

— Nivelul şi orientarea actuală a tehnologiei respective	5 ore
— Elemente de chimie fizică	20 "
— Noi procedee	15 "
— Conducerea ştiinţifică a proceselor tehnologice	30 "
— Utilaj	20 "
— Posibilităţi de mărire a randamentului, probleme economice şi organizatorice	10 "
Total	100 ore

Se pot organiza în centre universitare sau industriale, de preferinţă în acestea din urmă ; conferenţiarii respectivi se deplasează cîteva zile la uzina pe lîngă care se organizează cursul.

Numărul maxim de cursanţi : 30.

Cursurile nu se litografiază.

La sfîrşitul cursului, *colocviu*, pe baza căruia se eliberează certificat.

Perioada cea mai recomandabilă de funcţionare : 1 — 25 septembrie.

Este bineînţeles recomandabil ca cei înscrişi la aceste cursuri să fi urmat în prealabil cursurile de tip 1.

III. — **Cursuri pentru inginerii chimişti şi chimiştii din laboratoare.** Urmăresc cunoaşterea noilor metode de analiză şi mai ales însuşirea tehnicii de lucru cu aparatele de analiză fizică.

Se pot organiza cursuri de polarografie, utilizarea industrială a atomilor marcaţi, analize cu raze X, etc.

Durata cursurilor : 15 — 20 zile, cu scoaterea din producţie.

Înscrierea pe baza cererii cursantului. La finele cursului se va susţine o probă practică, pe baza căreia se eliberează certificatul.

Se organizează pe lîngă laboratoarele universitare sau ale Academiei sau ale institutelor departamentale de cercetări care dispun de specialişti şi aparatura necesară ; de preferinţă în Bucureşti.

Numărul maxim de cursanţi : după aprecierea unităţii pe lîngă care se organizează cursurile (probabil nu mai mult de 10).

IV. — **Cursuri de specializare în anumite probleme.** Se pot organiza cursuri pentru :

— aparatură de măsură şi control.
— protecţia contra coroziunii,
— utilizarea schimbătorilor de ioni, etc.

Cursurile se organizează într-un singur centru, de preferinţă în Bucureşti şi numai dacă există un număr minim de solicitanţi. Unele pot fi şi fără frecvenţă de exemplu protecţia contra coroziunii, urmată de o perioadă de laborator de 10 zile.

La sfîrşitul cursurilor, *examen*, pe baza căruia se eliberează certificat.

În acord cu Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei la unele din aceste cursuri se pot înscrie ingineri chimişti stagiari din diferite centre. Aşa de pildă la cursul de aparatură de măsură pot fi primiţi 20 — 30 ingineri stagiari. Cursul ar putea dura 45 zile.

V. — **Cursuri de specializare pentru industrii în construcţie sau în perspectivă.** În perioada de construcţie a uzinei, personalul angajat urmează cursul de specializare timp de o jumătate de an pînă la un an. Se organizează pe lîngă uzina respectivă sau pe lîngă institutele de cercetări corespunzătoare. Se pot organiza cursuri pentru :

— cauciuc sintetic
— noi mase plastice, etc.

În acelaşi mod trebuie concepute şi cursurile de inginerie nucleară.

La sfîrşitul cursurilor, *examen* pe baza căruia se eliberează certificat.

*

Desigur organizarea unui număr atît de mare de cursuri cu un conţinut atît de variat este o problemă complicată. Se cere un centru coordonator cu o secţie ştiinţifică şi una organizatorică, trebuie asigurate localuri pentru curs, asigurată cazarea şi masa cursanţilor, etc. Şi mai ales, trebuie fonduri. Problema fondurilor nu ar trebui să fie prea grea, pentrucă investiţiile care se vor face în aceste cursuri sînt dintre cele mai rentabile.

Să nu exagerăm însă dificultăţile care stau în faţa organizării acestor cursuri ; nu e nevoie doar să se organizeze toate aceste cursuri deodată, ci pe rînd, în ordinea urgenţei şi a posibilităţilor reale sub toate aspectele. În felul acesta se va cîştiga şi experienţa necesară. De asemenea, nu este nevoie ca să participe la ele un număr prea mare de ingineri. Cifrele indicate de noi mai sus sînt suficiente pentru crearea unui curent nou în fiecare întreprindere mai mare, căci absolvenţii acestor cursuri vor deveni factorii stimulatori şi înnoitori pentru restul inginerilor.

Unele dintre cursuri (de pildă cursurile de tip I şi III) s-ar putea repeta la intervale regulate (2 — 3 ani). Peste cîţiva ani ar trebui să se treacă, pe baza experienţei cîştigate, la

organizarea unor cursuri obligatorii curente la care să participe pe rînd toţi tinerii ingineri chimişti. Aceste cursuri ar trebui să aibă alt caracter, urmărind în esenţă ţinerea la curent a inginerilor cu progresele generale ale industriei chimice.

În fine, am propune ca pe lîngă programul de învăţămînt să se asigure la cursurile post-universitare şi un program recreativ: excursii, teatre, operă, sport, etc.

Să ne fie îngăduit să mai ridicăm în încheiere o ultimă problemă; cine trebuie să fie organizatorul principal al cursurilor post-universitare pentru inginerii chimişti? La Bucureşti s-a propus ca această sarcină să revină în principal ASIT-ului. Noi credem că ar fi mai bine ca organizatorul principal să fie principalul beneficiar adică Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei; ASIT-ul, Min. Învăţămîntului sau Academia pot da ajutor la alcătuirea programelor, la organizarea cursurilor, la popularizarea lor, la urmărirea efectelor şi aşa mai departe, participînd ca membri permanenţi în comisia centrală de pe lîngă minister.

CĂILE DE LEGĂTURĂ ÎNTRE FACULTATE ŞI INGINERII CHIMIŞTI

Prof. dr. ing. GH. ALEXA

Legătura dintre facultate şi inginerii chimişti din întreprinderi, factor important pentru ridicarea nivelului profesional şi cultural general, constituie tema acestui articol.

Nimănui nu-i poate scăpa importanţa şi semnificaţia acestui subiect. O facultate reprezintă un focar de cercetare ştiinţifică şi de predare, în forma cea mai evoluată. Profesorii şi întreg corpul didactic al unei facultăţi, sînt continuu animaţi de dorinţa vie de a colabora la pregătirea cît mai serioasă şi cît mai complectă a viitorilor ingineri, de a contribui deci la ridicarea capacităţii lor de muncă şi a nivelului cunoştinţelor lor. La rîndul lor, inginerii chimişti aplică în fabrici cunoştinţele însuşite pe băncile facultăţii. În lumina acestor date, a ne preocupa des legătura dintre facultate şi inginerii chimişti, înseamnă în fond a ne preocupa de raportul dintre ştiinţă şi aplicarea ei, dintre teorie şi practică.

Astăzi cînd nu se mai poate lucra în niciun domeniu, fără a face necontenit apel la ştiinţă şi la teorie, astăzi cînd ştiinţa progresează cu paşi repezi, necesitatea legăturii dintre facultate şi inginerii chimişti devine evidentă şi dobîndeşte un caracter imperativ.

Problema de ordin practic însă, care se pune este: care sînt căile pentru organizarea acestei legături? Căile care duc la răspuns sînt două:

I. — Legătura dintre facultate şi inginerii chimişti pentru ridicarea nivelului lor profesional.

II. — Legătura dintre facultate şi inginerii chimişti pentru ridicarea nivelului lor cultural general.

În ce priveşte primul punct, care constituie un deziderat al asigurării unei producţii cantitative şi mai ales calitative, a format obiectul multor discuţii, în urma cărora s-au putut desprinde următoarele căi de realizare.

a. — Conferinţe de specialitate în întreprinderi pentru inginerii chimişti şi tehnicieni. Acest fel de conferinţe ţinute periodic, de membrii corpului didactic, trebue să fie întocmite la un nivel cît mai ridicat, căci numai atunci îşi vor atinge scopul cînd ele vor constitui un aport valoros în complectarea cunoştinţelor lor ştiinţifice.

Subiectele conferinţelor trebuie astfel alese încît ele să trezească în auditor interes şi dragoste de a-şi însuşi cunoştinţe noi. Este greşit de a se ţine astfel de conferinţe care nu aduc nici o noutate şi care nu reprezintă decît idei comune şi bine cunoscute. De asemenea şi invitarea inginerilor chimişti să ţină conferinţe la facultate pentru corpul didactic şi studenţi, poate contribui mult la legătura dintre facultate şi foştii noştri elevi. În aceste conferinţe am putea lua cunoştinţă despre realizările lor în producţie, despre modul cum ei sînt capabili să aplice cunoştinţele teoretice, de greutăţile şi lipsurile întîmpinate de dînşii în rezolvarea anumitor probleme ce-i preocupă. Discuţiile pe marginea acestor conferinţe s-ar dovedi deopotrivă de utile pentru ambele părţi.

b. — Încurajarea unui schimb de corespondenţă între profesori şi foştii lor studenţi, care poate da roade foarte frumoase. În acest sens ne gîndim la numeroasele probleme ridicate de mulţi dintre absolvenţii noştri, care nu de puţine ori au apelat prin scris cerîndu-ne soluţii sau sugestii la diverse probleme ce-i interesau.

Considerăm că este de datoria noastră de a provoca şi întreţine astfel de legături şi de a nu lăsa niciodată fără răspuns orice întrebare pusă nouă şi chiar atunci cînd cel căruia i s-a adresat întrebarea n-o poate rezolva singur şi recurge şi la alţi colegi pentru a se da răspunsul cerut.

Este însă neîndoios că vizitele reciproce periodice şi deci luarea de contacte cu absolvenţii noştri, prilejuesc nu numai bucuria de a vedea pe foştii noştri studenţi la locul lor de muncă sau plăcerea de a discuta cu dînşii probleme care-i interesează şi care-i pasionează, dar sînt convins că din astfel de contacte, pot folosi şi unii şi alţii.

Legătura pe care trebuie s-o ţinem cu inginerii chimişti şi cu întreprinderile ne dă, fără îndoială, posibilitatea de a face observaţii directe asupra unor fenomene din producţie putînd astfel examina critic şi comparativ acele fenomene cu altele asemănătoare cunoscute nouă, vom fi în stare să dăm răspunsuri la întrebări, contribuind astfel la întărirea cunoştinţelor inginerilor chimişti şi prin aceasta la evoluţia spre mai bine a diferitelor procese din producţie.

În felul acesta legătura dintre facultate şi inginerii chimişti capătă o viabilitate impresionantă prin soluţiile pe care le putem propune într-o problemă oarecare. Fără îndoială că soluţiile propuse pot, de multe ori, cere o ierarhizare a diverselor etape, după posibilităţile de realizare.

Încă un aspect al legăturii dintre facultate şi inginerii chimişti îl constituie modul de gîndire deosebit al celor două părţi. Este fără îndoială posibil ca tinerii ingineri, părăsind băncile şcoalei şi mergînd în fabrici să se lase atraşi mai mult spre practicism lipsit de perspectivele pe care le poate oferi o industrie în plină dezvoltare.

De aceea legătura pe care vrem s-o stabilim apare ca foarte necesară, contribuind la acordul a două moduri de gîndire diferite, gîndirea creatoare a profesorului şi gîndirea realizatoare a inginerului, făcînd ca aceste două moduri de gîndire să se interpătrundă.

c. — Consultaţii ştiinţifice şi tehnice acordate inginerilor.

d. — Invitarea inginerilor chimişti la sesiunile ştiinţifice şi la diversele solemnităţi ale facultăţii sau a institutului, factori care pot contribui mult la ridicarea nivelului lor ştiinţific, cultural şi social.

Participarea tinerilor ingineri la sesiunile ştiinţifice unde profesorii şi întreg corpul didactic prezintă munca de cercetare ştiinţifică, care poate fi completată şi cu contribuţiile lor ştiinţifice, poate fi de mare folos ridicării nivelului ştiinţific al inginerilor chimişti. Astfel de participări le dau ocazia să vadă ce probleme noi se pun şi cum sînt ele atacate şi rezolvate. De altfel faptul că chiar din facultate, studenţii prin cercurile lor ştiinţifice, ţin contact strîns cu membrii corpului didactic, legătura mai departe între facultate şi inginerii chimişti apare ca o continuare a ceea ce s-a realizat deja în facultate şi care se cere a fi urmărită mai departe.

Munca ştiinţifică a corpului didactic şi rezultatele acestei munci pot fi valorificate atunci cînd ele capătă o aplicare practică. Posibilitatea aceasta, constituie fără îndoială un stimulent important al muncii ştiinţifice. Practic acest lucru este posibil mai ales atunci cînd se păstrează legătura strînsă între şcoală şi inginerii din producţie şi cînd mai ales putem antrena în propria noastră muncă ştiinţifică, în probleme ce-i interesează, pe foştii noştri studenţi, actualii ingineri din producţie în calitate de colaboratori.

În ce priveşte facultatea noastră, credem că s-au înregistrat suficiente cazuri care să ne permită să afirmăm că acest lucru

este perfect posibil de realizat. Contactul cu inginerii chimişti din producţie s-ar putea face fie la finele anului academic, cînd se examinează întreaga activitate a institutului, fie la începutul anului universitar, ca moment de prezentare a unei activităţi care începe.

e. — Abonarea inginerilor la publicaţiile institutului şi chiar încurajarea lor de a colabora la aceste publicaţii, constituie încă un factor important al legăturii dintre facultate şi inginerii chimişti.

Să examinăm acum căile şi mijloacele de ridicare a nivelului de cultură generală al inginerilor chimişti.

Cu toţii sîntem de acord că acolo unde există o cultură generală, în adîncîme, există şi posibilităţi mai mari de simţire umană, de imaginaţie creatoare şi mai ales, o dispoziţie pentru o mai vie înţelegere a oamenilor, calităţi atît de necesare oricărui dintre noi, într-un regim de democraţie populară.

Reflectînd asupra acestei probleme, am ajuns la concluzia că cele mai bune căi, pentru ridicarea nivelului de cultură generală a inginerilor noştri sînt :

1. — Conferinţe cu subiecte privind viaţa şi opera inginerilor chimişti în cadrul întreprinderilor, a industriei şi a luptei pentru ridicarea nivelului de viaţă al clasei muncitoare.

2. — Conferinţe de cultură generală cu teme din biografii ale chimiştilor geniali, descrieri de călătorii în centre mari industriale, aspecte psihologice şi morale ale maselor muncitoreşti din întreprinderi.

3. — Dezvoltarea ştiinţei şi schimbul de idei între oameni. Formarea spiritului de colectiv şi obişnuinţa de a lucra în colectiv, obişnuinţă cu care inginerul este deprins din facultate, dar care spirit trebuie întreţinut mai departe.

4. — Examinarea fenomenelor psihologice, morale şi sociale observate în cadrul întreprinderilor sau a societăţii. Propunem de asemenea ca acţiunile sporadice de reuniuni a seriilor de absolvenţi la facultăţile absolvite, care obişnuit se fac după un număr de ani, să se generalizeze şi în acest sens în fiecare an s-ar putea lua contact cu inginerii chimişti din producţie, ceea ce ar constitui un admirabil prilej de informare reciprocă. De altfel astfel de reuniuni au loc la institutul medical din Plovdiv-Bulgaria — unde medicii se reunesc anual, se ţin referate şi se analizează munca sub toate aspectele ei.

Cînd noi vom izbuti să realizăm aceste deziderate, atunci adunarea noastră de azi va fi căpătat un sens înalt şi valoare deosebită pentru progresul cultural, profesional şi social al foştilor noştri studenţi, inginerii de azi.

EFICIENŢA ECONOMICĂ A CERCETĂRILOR TEHNICO-ŞTIINŢIFICE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ*)

Ing. ANA APOSTOLIDE şi ing. St. LUPAN

SATISFACEREA nevoilor mereu crescînde ale populaţiei nu va putea fi asigurată decît printr-o dezvoltare cît mai raţională a tehnicii. Această dezvoltare nu poate fi realizată decît prin aplicarea cît mai judicioasă a descoperirilor ştiinţei şi tehnicii, descoperiri care nu mai pot fi lăsate să apară în mod sporadic şi întîmplător şi care trebuie coordonate şi dirijate proporţional cu nevoile apărute — urmărind o finalitate economică.

Este impresionant volumul de publicaţii ce au apărut în ultimul deceniu privind organizarea muncii de cercetare în domeniul ştiinţelor.

S-a încercat în diverse ţări, de către diverşi oameni de ştiinţă, tehnicieni sau economişti, să se definească ce este cercetarea, definiţiile variind după interes sau scop, dar concretizîndu-se în final, în ideea că cercetarea reprezintă o muncă sistematică pentru a pune, pe de o parte în valoare elementele şi bogăţiile naturale, iar pe de altă parte, să îmbunătăţească poziţiile tehnice atinse.

Intensificarea muncii de cercetare a dus la necesitatea sistematizării ei şi din acest punct de vedere s-a conturat „cercetarea fundamentală" avînd ca prim scop îmbogăţirea cunoştinţelor asupra fenomenelor naturii şi „cercetarea tehnico-ştiinţifică", sau cercetarea aplicată, avînd ca scop rezolvarea problemelor decurgînd dintr-o necesitate practică. După definiţia tov. prof. academician C. D. Neniţescu, caracterul esenţial al cercetării fundamentale este „cunoaşterea", iar caracterul distinctiv al cercetării tehnice este „realizarea" [1].

De remarcat că în perioada după cel de al doilea război mondial, Europa vestică a preferat a lucra în domeniul cercetărilor fundamentale, America s-a îndreptat spre cercetările tehnico-ştiinţifice, iar lagărul de democraţii populare a mers pe linia unei repartizări armonioase a eforturilor materiale şi de forţe de muncă, între cercetările fundamentale şi cercetările tehnice, cunoscut fiind că cercetările tehnice pot ajunge la un impas fără impulsionarea dată de rezultatele cercetărilor fundamentale, iar acestea, nerealizate tehnic, vor rămîne în paginile revistelor.

Tot pe linia sistematizării muncii de cercetare, s-a constatat că o serie de cercetări tehnice, legate de producţie, trebuie să se realizeze în apropierea acesteia şi de aici orientarea anumitor nuclee şi organizaţii de cercetare, chiar în mijlocul formaţiilor de producţie. În acest sens rezultă o clasificare a cercetărilor în :

— cercetări fundamentale, realizate în special în institutele Academiei şi la catedrele de specialitate din învăţămîntul superior ;

— cercetări tehnico-ştiinţifice, realizate în organizaţii departamentale pe specialităţi, pentru problemele de dezvoltare şi în întreprinderi pentru problemele curente ale producţiei.

Ţinînd seama de această clasificare, efortul material şi de forţe de muncă se repartizează după statistici mondiale [2] în următorul raport :

— cercetări fundamentale . . . . 10 — 20 %
— cercetări tehnico-ştiinţifice în organizaţii departamentale . 40 — 60 %
— în întreprinderi . . . . . 30 — 40 %

Alţi autori susţin raportul 1 :10 :100, respectiv între cercetarea fundamentală, cercetarea aplicată, şi cercetarea industrială [3].

Această sistematizare a apărut şi ca urmare a efectului pe care cercetările tehnico-ştiinţifice îl au în producţie [4], stabilind în acest sens :

— rezultatele unei cercetări fundamentale nu vor putea influenţa producţia decît după minimum patru ani, această perioadă mergînd pînă la zece ani ;

— rezultatele cercetărilor tehnico-ştiinţifice realizate în organizaţiile departamentale, pot avea efect după 1—3 ani ;

— rezultatele cercetărilor tehnice realizate în întreprinderi trebuie să influenţeze producţia imediat.

Din imensul bagaj de material documentar, strîns în urma activităţii mondiale de cercetare, s-a mai conturat concluzia că, nu este economic a se forma organizaţii de cercetare în întreprinderile a căror valoare anuală a producţiei este mai mică de 20 milioane lei, ţinînd seama de cursul oficial de schimb [2].

În ţările lagărului democratic, cercetările sînt realizate pe baza unui plan de stat, care trebuie să ţină seama de toate necesităţile economiei naţionale, iar rezultatele cercetărilor sînt un bun al întregii economii naţionale, putînd fi folosite chiar de micile întreprinderi.

În ţările capitaliste, rezultatele cercetărilor reprezintă secrete aparţinînd exclusiv întreprinderii interesate, care nu le dă în folosinţă decît în schimbul unor redevenţe greu de suportat de micile întreprinderi.

*) ICECHIM, Sesiunea de Comunicări 21—23 martie 1957.

Cercetările tehnico-științifice s-au impus în ultimele decenii prin rezultatele pe care le-au dat, în special în domeniul industriei chimice, ajungîndu-se la concluzia că nu se poate concepe un progres al tehnicii, cu avantajele economice respective, fără o activitate de cercetare susținută.

*

Documentația folosită pentru întocmirea prezentului studiu provine din surse foarte variate; cu valorile exprimate în valuta țărilor respective. Pentru uniformizare și pentru ca concluziile să fie cît mai clare, am considerat util a folosi, atît pentru aprecierea efortului de cercetare pe plan mondial, cît și ca premise pentru industria chimică din R.P.R., o singură unitate de măsură, și anume, valoarea unei tone de acid sulfuric monohidrat *) care are pe piața mondială un preț aproape constant și care este pentru industria chimică, tot așa de important ca petrolul, fonta și grîul, pentru economia generală.

I. POZIȚIA CERCETĂRILOR TEHNICO-STIINȚIFICE IN ECONOMIA MONDIALĂ

Importanța ce se acordă cercetărilor tehnico-științifice în economia mondială, reiese din următorii indici (fig. 1) extrași din literatura de specialitate:

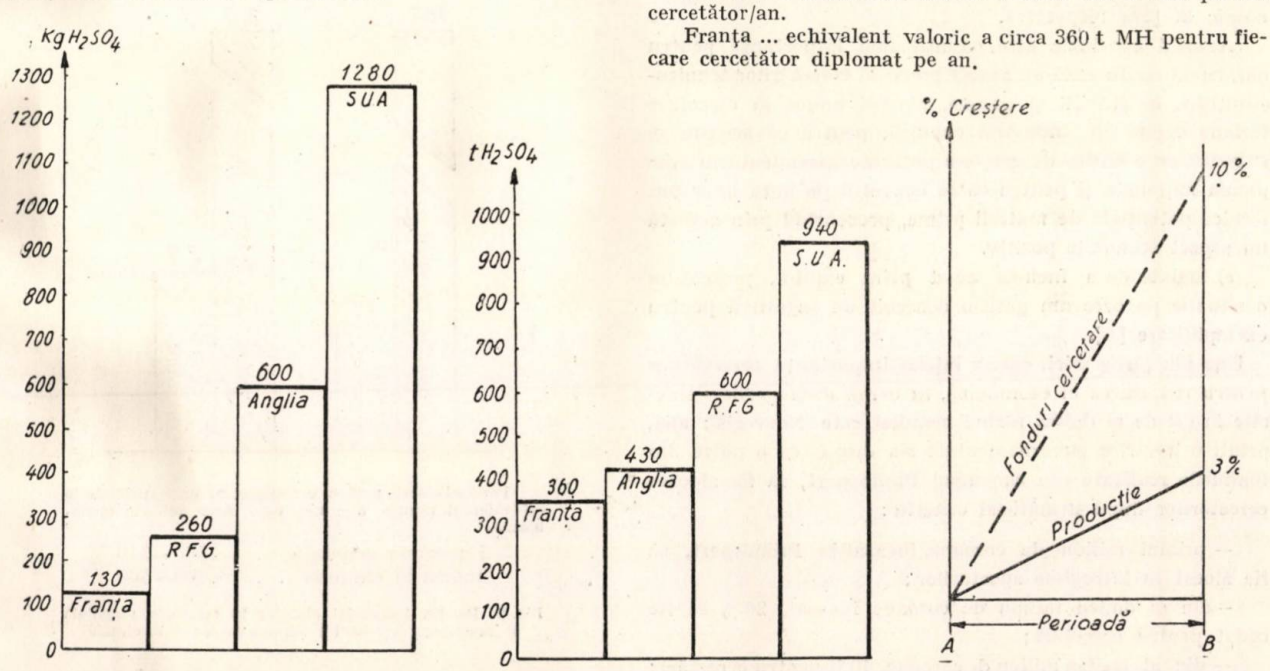


Fig. 1. Poziția cercetărilor tehnico-științifice în economia mondială. (Indici)

a) Fonduri alocate cercetărilor tehnico-științifice exprimate în echivalentul valoric a — *n* — kg. acid sulfuric pe cap de locuitor;

b) Fonduri alocate cercetărilor tehnico-științifice, exprimate în echivalentul valoric a — *n* — tone acid sulfuric monohidrat pe 1 cercetător diplomat, pe an.

c) Creșterea fondurilor de cercetare în raport cu creșterea producției

a) În țările industrializate, fondurile alocate pentru cercetările tehnico-științifice [2] pe întreaga economie, de la

Anglia ... echivalent valoric a circa 600 kg monohidrat/cap locuitor

R.F.G. ... echivalent valoric a circa 260 kg monohidrat/cap locuitor.

Franța ... echivalent valoric a circa 130 kg monohidrat/cap locuitor.

Din datele statistice rezultă că se tinde spre valori maxime, în țar.le bogate în materii prime de bază; caz special pentru industria chimică în R.P.R..

b) Este unanim recunoscut că în activitatea de cercetare nu pot fi folosite decît cadre de cea mai înaltă calificare și specializare. În plus, posibilitățile de formare a acestor cadre stabilesc un ritm mult mai încet decît cel cerut cercetărilor de către economia mondială.

Fondurile alocate cercetărilor variază pentru fiecare cercetător calificat, respectiv diplomat, în limite destul de largi [2], [5], astfel:***)

S.U.A. ... echivalent valoric a circa 940 t MH pentru cercetător/an.

Anglia ... echivalent valoric a circa 430 t MH pentru cercetător/an.

R.F.G. ... echivalent valoric a circa 600 t MH pentru cercetător/an.

Franța ... echivalent valoric a circa 360 t MH pentru fiecare cercetător diplomat pe an.

cercetările fundamentale pînă la cercetările tehnice din întreprinderi variază astfel:**)

S.U.A. ... echivalent valoric a circa 1 280 kg monohidrat/cap locuitor.

(*c*) Pe plan mondial, producția generală, înțelegînd prin aceasta de la producția extractivă pînă la producția agricolă, a înregistrat din 1910—1952, o creștere medie anuală de 3 %, pe cînd fondurile alocate cercetărilor tehnico-științifice, au înregistrat, în aceeași perioadă de timp, o creștere medie anuală de 10 % [6]. În țările puternic industrializate, de exemplu S.U.A., creșterea medie anuală de 10 %, este depășită ajungînd între anii 1941—1952 la circa 12,3 % și atin-

---

*) Prețuri luate în considerație 23,5 dolari/tH_2SO_4 MH
~~140,0 ruble/t H_2SO_4 MH~~
560,0 lei/t H_2SO_4 MH

**) S.U.A. ... 1 500 franci belgieni = 30 dolari; = = 1276 kg H_2SO_4 MH
Anglia ... 700 franci belgieni = 14 dolari; = = 595 kg H_2SO_4 MH
R.F.G. ... 300 franci belgieni = 6 dolari; = = 255kg H_2SO_4 MH
Franța ... 150 franci belgieni = 3 dolari; = = 127kg H_2SO_4 MH

***) S.U.A. ... 1 100 000 franci belgieni = 22 000 dolari = 935 tH_2SO_4 MH
Anglia ... 500 000 franci belgieni = 10 000 dolari; = 425t H_2SO_4 MH
R.F.G. ... 700 000 franci belgieni = 14 000 dolari; = 595t H_2SO_4 MH
Franța ... 3 000 000 franci francezi = 361 tN_2SO_4 MH

gînd valoarea de circa 21%. în anii imediat următori celui de al doilea război mondial *) [7].

Din aceste date statistice se poate trage concluzia că, la o creşterea proporţională de producţie este necesar ca creşterea fondurilor pentru cercetare să fie de circa trei ori mai mare. În plus, iese în evidenţă variaţia conjuncturală a fondurilor de cercetare într-o ţară capitalistă, faţă de ţările lagărului de democraţie populară, unde creşterea acestora trebuie să meargă şi să se realizeze, după un plan de cercetare, legat şi proporţional cu nevoile producţiei.

In acelaşi timp, dat fiind ritmul rapid de creştere al producţiei chimice în ţară noastră, în curs de industrializare, se impun eforturi mărite şi coordonate de cercetare care să premeargă investiţiile.

d) Indicii de mai sus sînt medii realizate pe întreaga economie a ţărilor respective; analizînd structura fondurilor de cercetare din punct de vedere al obiectului luat în consideraţie, se constată că cifrele variază mult de la o ramură industrială la alta, reieşind totuşi concluzia că efortul maxim de cercetare se plasează pe ramura cea mai avantajoasă economic în ţara respectivă.

Această concluzie este cu atît mai importantă pentru noi, cu cît conturează un aspect precis al cercetărilor tehnico-ştiinţifice în R.P.R. şi anume, efortul major în cercetare trebuie depus în industria chimică, pentru că aceasta se situează pe o curbă de creştere puternic ascendentă în economia naţională şi pentru că se dezvoltă pe baza unor puternice potenţiale de materii prime, prezentînd prin aceasta un aspect economic pozitiv.

e) înainte de a încheia acest prim capitol, prezentăm o situaţie pe care am găsit-o deosebit de sugestivă pentru exemplificare [8].

Una din ţările mici, care a înţeles importanţa cercetărilor pentru redresarea ei economică, în urma distrugerilor suferite în cel de al doilea război mondial, este Norvegia; aici, printr-o hotărîre guvernamentală s-a dispus ca o parte din fondurile realizate din concursul Pronosport, să fie alocate cercetărilor după următorul criteriu :

— primul milion de coroane, încasat la Pronosport, să fie alocat în întregime sporturilor;

— din al doilea milion de coroane încasat, 20% să fie cedat pentru cercetări;

— din al treilea milion de coroane, 40% pentru cercetări;

— din al patrulea milion de coroane, 60% pentru cercetări;

— din al cincilea milion de coroane, inclusiv în sus, numai 20% vor fi alocate pentru sport, restul trecînd la fondurile de cercetare.

Această hotărîre a intrat în vigoare din 1948, iar în 1950, fondurile pentru cercetări realizate din Pronosport, ajunseseră să acopere circa 25% din bugetul acestora.

---

*) Creşterea fondurilor alocate cercetărilor în S.U.A. reprezentate procentual de la un an la altul :

anul 1941	indice 100	anul 1947/1946	indice 121
anul 1942/1941	indice 116	anul 1948/1947	indice 112
anul 1943/1942	indice 113	anul 1949/1948	indice 100
anul 1944/1943	indice 114	anul 1950/1949	indice 108
anul 1945/1944	indice 108	anul 1951/1950	indice 116
anul 1946/1945	indice 114	anul 1952/1951	indice 113

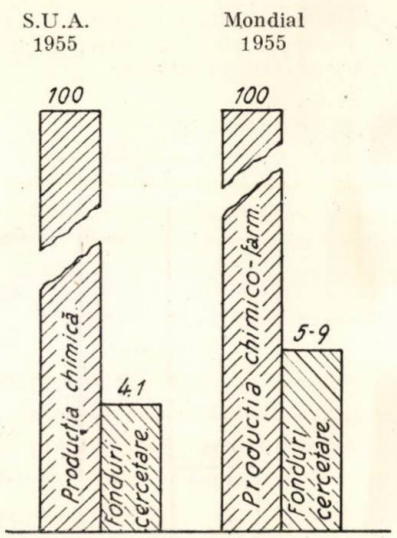
II. POZIŢIA INDUSTRIEI CHIMICE IN ECONOMIA MONDIALĂ ŞI IMPORTANŢA CERCETĂRILOR TEHNICO-ŞTIINŢIFICE IN RAMURA CHIMICĂ

Astăzi, chimia intervine în toate domeniile de activitate industrială, condiţionînd de multe ori existenţa acestora.

Pe plan mondial, este recunoscut că în ultimile decenii industria chimică a luat o dezvoltare vertiginoasă, creşterile de producţie atît cantitativ cît şi valoric, de la an la an, fiind mult mai mari decît pentru celelalte ramuri economice. Acest lucru nu s-a putut realiza decît printr-un efort deosebit de cercetare în industria chimică şi din acest punct de vedere, cifrele de mai jos sînt concludente. (fig. 2).

a) In general, fondurile alocate pentru cercetare sînt de circa 2% din valoarea producţiei pe întreaga economie.

Raporturi între fondurile de cercetare şi volumul producţiei



Fonduri alocate pentru cercetător, pe an, exprimate în echivalentul valoric a — *n* — tone acid sulfuric monohidrat.

Economia generală . . .360—940
Industria chimică . . . .400—500

Fig. 2. Poziţia industriei chimice în economia mondială şi importanţa cercetărilor tehnico-ştiinţifice în chimie

Situaţiile statistice publicate pentru cîteva mari întreprinderi chimice [2] dau următoarele rezultate :

Industrii	% Fond cercetare din valoarea producţiei	Fond cercet./an exprimat în t H_2SO_4 MH
Du Pont Nemours	3,2	425
Union Carbid and Carbon	3,1	850
Imperial Chem. Ind. . . .	2,8	135
American Cynamid . . .	5,0	670
Dow Chem Co	2,8	380
Monsanto	3,3	380
Farbenfabriken Bayer . .	4,0	340
Farbenwerke Höchst . .	5,8	570

Din cifrele de mai sus reiese net că fondurile alocate cercetărilor în industria chimică, sînt superioare mediei generale şi că suma alocată pe cap de cercetător se plasează

preponderența chimiei în concernul economic, cît și amploarea mijloacelor puse la dispoziția cercetărilor din acest domeniu, peste medie, tinzînd spre nivelul superior, ceea ce indică atît

b) Cota de investiții pentru cercetare din investițiile totale se situiază la un sfert, după cum rezultă din datele culese asupra a patru întreprinderi [21] din tabela de mai jos:

Denumirea întreprinderii	Milioane dolari			Procente, investiții afectate cercetării din totalul investițiilor
	Valoarea producției anuale	Investiții anuale		
		Totale	Pentru cercetări	
Hoechst 1954	270	33,5	16,0	47,7
Hoechst 1955	300	60,0	17,3	28,8
BASF-Ludwigshaten	300	60,0	10,0	16,7
Bayer-Leverkusen	290	45,0	12,0	26,7
I. C. I.	800	90,0	15—20	16,6—22,2

c) În prezent, S.U.A. cheltuiesc anual pentru cercetări științifice circa cinci miliarde de dolari [9]. În 1955, în aceeași țară, producția chimică a fost de 22 miliarde dolari

Din cifrele de mai sus se constată că producția mondială crește între anii 1913 și 1953 de circa 3,2 ori, pe cînd industria chimică crește în S.U.A. și R.F.G. de circa 20 de ori.

Ținînd seama de poziția industriei chimice în economia generală și că fondurile alocate cercetărilor cresc actualmente cu 10—20% pe an, se poate aprecia că acestea se cifrează în industria chimică la echivalentul valoric a 400 — 500 t monohidrat pentru cercetător pe an.

III. CRITERII DE APRECIERE A EFICIENȚEI ECONOMICE A CERCETĂRILOR TEHNICO-ȘTIINȚIFICE (fig. 3).

Volumul de fonduri alocate cercetărilor tehnico-științifice nu a avut o bază deductiv logică, decît în lagărul democratic: în țările capitaliste, interesul pentru cercetare a fost dictat de avantajele economice aduse, respectiv al beneficiilor întreprinderilor interesate, cercetarea fiind considerată o excelentă afacere (Research is big bussines) [4].

Este surprinzător însă faptul ce puține date statistice se găsesc în literatura de specialitate asupra costurilor și rentabilității cercetărilor.

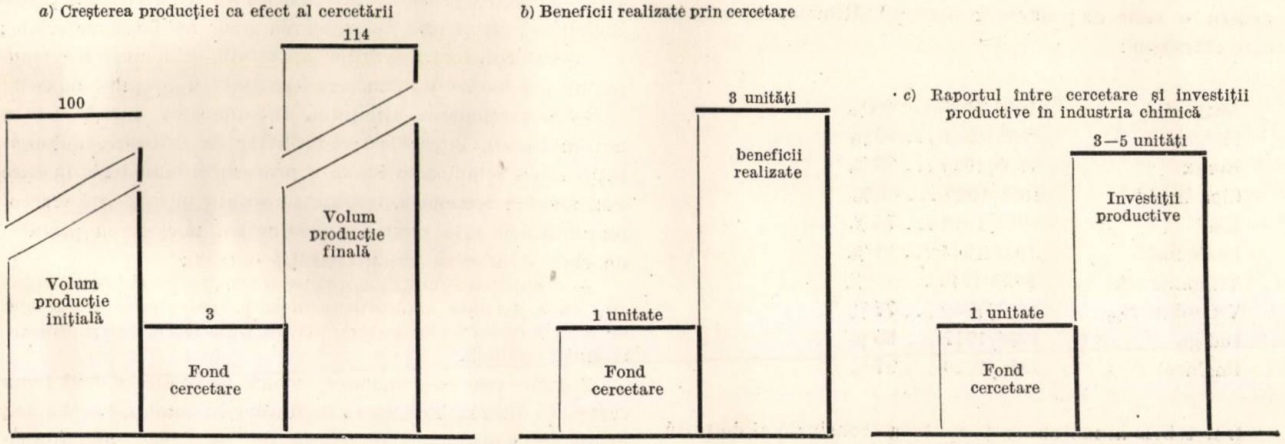


Fig. 3. Criterii de apreciere a eficienței economice a cercetărilor tehnico-științifice

investindu-se în cercetare 900 milioane dolari, adică 4,09% [10]. Acest procent se ridică în industria chimico-farmaceutică între 5% și 9% [2].

d) Un raport apărut în ianuarie 1953, care cuprinde analiza situației în 85% din întreprinderile americane, arată că cercetarea se concentrează într-un mic număr de sectoare industriale, iar în aceste sectoare, în cadrul a cîtorva mari întreprinderi. După acest raport, mai mult de jumătate din fondurile de cercetare și din personalul ce lucrează în organizațiile de cercetare, sînt preluate de industriile chimică și electrică [4].

e) În comparație cu creșterea medie anuală mondială a producției de 3% în ultimii 45 de ani, în aceeași perioadă, în două din țările cu o puternică industrie chimică, creșterea acesteia este incomparabil mai mare [11], și anume:

	1913	1938	1953
Producția mondială, indici	100	209 100	325 155
Producția chimică S.U.A miliarde dol. indici	2,4 100	10,4 433 100	48,5 2 020 466
Producția chimică R.F.G. miliarde D.M. indici	10,0 100	26,9 269 100	208,0 2 080 700

Acest aspect pare să fie explicat prin faptul că economiștii occidentali au încercat să găsească o formulă matematică, din care să reiasă rentabilitatea, prin stabilirea unui raport între costul cercetării și un anumit procent din economiile sau beneficiile ce vor decurge din aplicarea rezultatelor cercetărilor. Ca exemplu vom da formula propusă de *Roosens* sub forma:

$$B = U.N.K^{-1}$$

în care:

U este probabilitatea de reușită a cercetării, în procente.
N — cîștigul presumat la punerea în valoarea a cercetării.
K — costul cercetării, după care rentabilitatea B este invers proporțională cu costul cercetării și direct proporțională cu șansele de aplicare în industrie și cu beneficiile realizate prin aplicarea practică a cercetării respective.

Acest gen de formule nu ține seama de o serie de factori, care influențează efectul economic al cercetării și care nu pot fi prinși decît în cadrul unui studiu tehnico-economic, specific temei respective de cercetare.

In schimb, economiștii au putut stabili pe bază de date statistice, o serie de indici, exprimînd eficiența economică a cercetărilor tehnico-științifice, concretizați astfel:

a) Dacă se afectează 3% din valoarea producției în cercetare în industria chimică, atunci se obține o creștere a producției de 14% [10]; natural, trebuie să se țină seama de

decalajul între momentul de investire a fondurilor în cercetare şi momentul apariţiei rezultatelor economice (între 3—10 ani) ca şi de faptul că în medie, numai 1/10—1/20 [8] din temele cercetate ajung să dea rezultate în producţie; acest aspect arată importanţa studiilor tehnico-economice pe parcursul cercetării, cu posibilitatea de a elimina din planurile de cercetare ale institutelor, cît mai curînd posibil, problemele ce nu vor da rezultatele scontate.

b) Pentru o unitate valorică investită în cercetarea tehnică [8] realizată în cadrul întreprinderilor, se obţin trei unităţi valorice ca beneficiu.

c) E w e l l [6] consideră că o unitate valorică investită în cercetare corespunde, în cadrul economiei generale, la circa 11 unităţi valorice, investiţii productive, acest raport fiind în industria chimică, cu sectoare de cercetări foarte dezvoltate, de 1—3 pînă la 1—5.

d) Preşedintele unuia din cele mai mari concerne chimice a comunicat la sfîrşitul anului 1955, că pentru firmele care aparţin concernului său, fiecărui dolar cercetare îi corespund 3 dolari investiţii productive [6].

e) A l f o n s M e t z n e r [11] citează scăderi de preţuri pentru o serie de produse în decursul ultimelor decenii, din care extragem:

Acetonă	1955/1920 ...	68%
Hidrazină	1955/1944 ...	98%
Borax	1955/1920 ...	78%
Clor lichid	1955/1920 ...	68%
Iod	1955/1914 ...	75%
Penicilină	1955/1944 ...	91%
Vitamina A	1955/1949 ...	80%
Vitamina B_{12}	1955/1950 ...	77%
Indigo	1955/1917 . .	85%
Furfurol	1955/1929 . .	97%

Din tabela de mai sus se poate trage concluzia că datorită în parte cercetărilor, s-a ajuns la o ieftinire a produselor industriale de aşa natură încît în 1955 se puteau cumpăra 30 t furfurol, 50 t hidrazină, 3 t clor şi 6,6 t indigo cu aceeaşi sumă cu care se cumpăra o singură tonă din aceste produse cu 15—25 ani mai înainte.

*

In ţările de democraţie populară, determinarea eficienţei economice a cercetărilor tehnico-ştiinţifice după o formulă matematică, sau după criterii capitaliste, nu poate fi luată în consideraţie. Discuţii destul de ample au fost purtate în această privinţă în ultimii 2—3 ani în Republica Cehoslovacă, unde a fost combătut cu hotărîre criteriul exclusiv al „rentabilităţii cercetării' potrivit căruia aprecierea economică a cercetărilor s-ar rezuma numai la raportul dintre valoarea bănească a rezultatelor scontate şi cheltuielile ocazionate de munca de cercetare.

În ţările lagărului de democraţie populară, prin eficienţa economică a cercetărilor tehnico-ştiinţifice se înţelege măsura în care rezultatele acestora pot contribui la economisirea forţelor de producţie şi la reproducţia socialistă lărgită.

Din punct de vedere al formulării economice, dr. Freiberger din Cehoslovacia consideră că eficienţa economică rezultă prin compararea efectului util complex al cercetării, cu cheltuiala complexă de muncă (vie şi materializată) pentru obţinerea acestuia [12].

Ori care ar fi definiţia, rezultatele economice nu vor putea fi determinate decît pe baza unor studii tehnico-economice, întocmite din momentul lansării temei de cercetare, pe tot parcursul cercetării, pînă în momentul aplicării ei în producţie şi care să trateze cu gradul de adîncime posibilă, toţi parametrii ce pot influenţa pozitiv sau negativ, economia ramurii respective, sau chiar economia naţională, prin apariţia rezultatelor cercetării în producţie.

Studii tehnico-economice trebuie întocmite pentru toate temele de cercetare, din care subliniem ca mai importante:

— realizarea unui nou produs, în care caz trebuie să se analizeze cu precădere, baza de materii prime, posibilităţile de consum, posibilităţile de realizare în condiţii avantajoase pentru economia naţională şi preţul de cost în raport cu preţul internaţional;

— îmbunătăţirea calităţii unui produs, cînd trebuie să se scoată în evidenţă pe lîngă ceilalţi factori economici, şi raportul dintre cheltuielile suplimentare, necesitate în procesul de fabricaţie şi prelungirea duratei de folosire a produsului;

— folosirea raţională a rezervelor de materii prime şi energetice, în care caz studiile tehnico-economice trebuie să estimeze economiile realizate prin micşorarea consumurilor specifice şi efectele provocate atît prin înlocuirea materiilor prime deficitare, cît şi prin valorificarea unor noi baze materiale;

— valorificarea deşeurilor apreciată prin creşterea volumului producţiei şi reducerea sensibilă a preţului de cost;

— perfecţionarea utilajului, introducerea mecanizării şi automatizării, intensificarea indicilor de utilizare, îmbunătăţirea sau schimbarea însăşi a procesului tehnologic în care caz, analiza economică trebuie să scoată în evidenţă efectul rentabilităţii prin creşterea producţiei, micşorarea preţului de cost şi mărirea productivităţii muncii;

— stabilirea condiţiilor optime de protecţie şi igiena muncii, care trebuie analizate economic sub toate aspectele, de la economisirea de materii prime, pînă la creşterea productivităţii muncii.

Studiile tehnico-economice trebuie să analizeze dacă tema cercetată duce la dezvoltarea regiunilor cu potenţial de materii prime sau a regiunilor înapoiate ale ţării, la consolidarea avutului naţional, prin eliminrea importului şi lărgirea exportului, la întărirea posibilităţilor de apărare naţională şi în final la creşterea nivelului material şi cultural al populaţiei.

Studiile tehnico-economice întocmite pentru a demonstra oportunitatea economică a unei cercetări, nu trebuie să se rezume la sfera limitată a întreprinderii sau ramurii respective, ci trebuie să plaseze obiectul cercetat în sfera economiei naţionale şi pentru unele cazuri chiar în sfera economiei mondiale. Din acest punct de vedere trebuie determinate cheltuielile şi economiile în „locurile primare", adică în organizaţiile de cercetare şi beneficiar, cît şi „locurile derivate", adică în acelea unde intervin cheltuieli sau economii provocate de modificările aduse în „locurile primare", în special la beneficiar. Ca exemplu citäm îngrăşămintele minerale şi insectofungicidele care trebuie analizate din punct de vedere economic, nu numai la „locul primar" — întreprinderea chimică, — ci şi în „locurile derivate" necesarul de mijloace pentru răspîndire, cît şi beneficiile create prin mărirea producţiei agricole ca urmare a aplicării lor.

In cazul analizei economice în „locurile derivate" există riscul de a ne încurca ca într-o pînză de păianjen. Aici trebuie să intervină competenţa tehnică şi economică a celui ce întocmeşte studiul respectiv, care să aprecieze importanţa „locurilor derivate" şi să le trateze numai pe acele ce pot influenţa economicitatea.

Un alt factor care trebuie luat în considerare, ca avînd o influență deosebită asupra efectului economic al cercetării, este „timpul" adică perioada scursă între momentul cînd începe o cercetare și momentul cînd apar rezultatele cercetării. Această perioadă poate răsturna complet concluziile economice stabilite în faza incipientă a cercetării, fapt demonstrat cu prisosință de industria chimico-farmaceutică, unde unele produse ies din uz după cîțiva ani prin apariția unor noi produse mai eficace.

Elementul „timp" trebuie să fie luat în considerare și din cauză că pe măsură ce cercetarea înaintează, cheltuielile (pe toată sfera economiei naționale) cresc și ce este mai grav, forțele umane de cercetare pot fi blocate de probleme ce

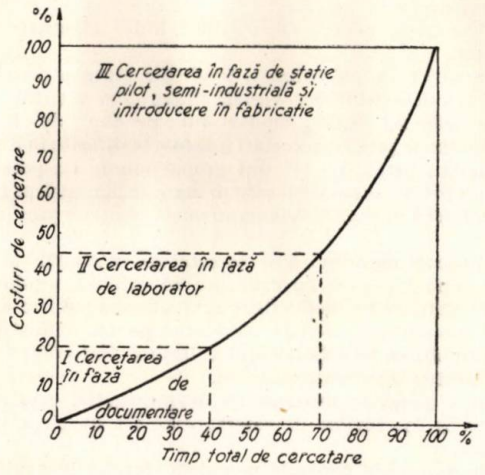


Fig. 4. Relația între costurile de cercetare și timp

nu mai prezintă nici un interes, în momente cînd aceste forțe sînt mai prețioase ca oricînd.

Graficul din (fig. 4) extras din literatura de specialitate [10] și stabilit pe baze experimentale, prezintă relația între costurile de cercetare și timp.

De remarcat în legătură cu parametrul economic — „timp" importanța lui, în special în țările cu o industrie tînără și cu mai puțină experiență, atît în cercetarea tehnico-științifică, cît și în producție. In acest caz apare necesitatea de a se analiza în cadrul studiilor tehnico-economice, dacă nu este mai economic ca pentru o temă dată, să se folosească experiența altor țări, în locul cercetării tehnico-științifice proprii. Se subliniază în special situația din țările lagărului de democrație populară, unde existența ajutorului economic reciproc crează această posibilitate, rămînînd în acest caz, ca institutele de cercetări departamentale să facă adaptarea proceselor tehnologice primite, la condițiile specifice ale economiei respective și să le verifice în stații pilot și semiindustriale.

In sfîrșit, pe lîngă sfera largă a eficienței economice plasată în economia ramurii respective, sau a economiei naționale, trebuie să ținem seama și de eficiența economică a cercetării propriu zise și care se referă strict la cheltuielile ocazionate de munca de cercetare, care sînt prinse sub trei posturi mari — costuri de materiale, salarii, regie — și care sînt diferite după faza în care se găsește cercetarea, raportul între ele plasîndu-se conform graficului din fig. 5.

Acest grafic duce la concluzia că pe măsură ce cercetarea înaintează, cheltuielile de materiale devin din ce în ce mai mari, aceasta reprezentînd ponderea majoră din valoarea totală a cheltuielilor de cercetare. În acest sens trebuie continuată tendința actuală de a se face studii tehnico-economice care să țină seama de parametrii economici enunțați mai sus ca și de factorul „timp" și care să fie întocmite după fiecare fază de cercetare, tocmai pentru a creea posibilitatea de a fi eliminate cheltuieli mari și inutile, cu blocare de forțe de muncă,

Încheiem acest capitol amintind că la 7 noiembrie 1956 a avut loc la Paris „Ziua închinată studiilor asupra rentabilității cercetărilor" organizată de „Asociația Națională a Cercetării Tehnice" (ANRT) pentru a răspunde, în parte, unei necesități apături pe plan mondial.

Referatele au fost prezentate de specialiști din diverse domenii ale industriei, reprezentînd studii tehnico-economice detaliate ce analizau tema cercetată sub toate aspectele. Considerăm că această prezentare a fost cu atît mai adecvată, cu cît referatele au putut exprima sub o formă mai apropiată modului de gîndire a celor ce acordă fondurile, importanța cercetării și avantajele ce decurg din aplicarea rezultatelor ei.

Cam în aceeași perioadă, revista poloneză „Industria Chimică" (organ al Ministerului Industriei Chimice și al Aso-

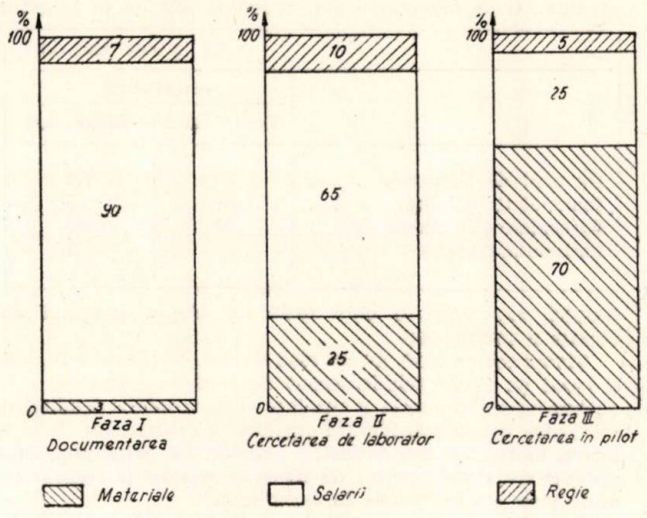


Fig. 5. Structura costurilor de cercetare

ciației Științifice și Tehnice a Inginerilor și Tehnicienilor din industria chimică din R.P.Polonă) a inițiat în numărul 1/1957 o discuție asupra analizei economice a lucrărilor de cercetare științifică și a metodologiei de efectuare a acesteia. Această inițiativă, demonstrează încă odată importanța cunoașterii eficienței economice a cercetărilor și atenția de care se bucură pe plan mondial.

IV. CRITERII ECONOMICE DE ORGANIZARE A CERCETĂRILOR TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

Succesul cercetărilor tehnico-științifice nu este legat numai de eficiența economică a acestora, ci și de buna organizare a nucleelor de cercetare și mai ales de forțele de muncă, ce pot fi folosite în aceste organizații.

Din punct de vedere al numărului de cercetători, în raport cu volumul de cercetări, statisticile de specialitate arată că efectivul de forțe de cercetare, raportat la numărul de salariați din marile întreprinderi chimice, se plasează între valorile 36—60 cercetători la 1 000 de salariați, respectiv 15—40 cercetători cu studii academice [2].

Din punct de vedere al calificării cadrelor de cercetători, concluziile redate de Organizația Europeană de Cooperație Economică în Europa, S.U.A. și Canada (1952), arată că lipsa de cercetători calificați, care să corespundă într-adevăr muncii de cercetare, este mondială, dacă se ține seamă că cele mai bune elemente ieșite din institutele superioare de învățămînt, nu pot fi recunoscute ca cercetători decît după minimum trei ani de practică [4].

Mai mult, se recunoaște că este inutil a pune la dispoziție fonduri și mijloacele cele mai moderne de cercetare, dacă nu se dispune de cadre adecvate de cercetători calificați.

Cei ce se ocupă cu problema cercetărilor în R.P.Ungaria au în acest sens o atitudine fermă ; citățm : „Într-un institut nu pot fi permise fluctuații mari de cadre, pentru că cercetătorii nu pot fi găsiți ușor și repede, iar a permite ca un cercetător să plece, este un fapt care nici nu ar trebui să se discute" [14].

Din aceste motive, linia adoptată de țările de democrație populară și cu oarecare rezistență de formațiile industriale

capitaliste, de a lega cadrele universitare de cercetările din institutele departamentale şi din întreprinderi, este salutară. Dăm ca exemplu că în institutul de cercetări de spectrochimie şi spectroscopie de la Dortmund, lucrează 38 de cercetători, din care 17 academicieni [15].

Din punct de vedere al planului de cercetare, organizarea institutelor nu este prea diferită în diversele ţări, în sensul că, final, cercetările se execută de nuclee sau grupări de cercetare, avînd ca obiect domenii cît mai restrînse şi mai specializate, din diversele ramuri de activitate.

În schimb, finanţarea cercetărilor este foarte diferită, existînd un aspect aproape general în ţările de democraţie populară, unde cercetarea este finanţată sau de la bugetul

	La 1 000 salariaţi	
	cercetători	
	efectiv total	diplomaţi
Du pont de Nemours . . .	59	22
Imperial Chim. Ind. . . .	60	15
Farbenfabriken Bayer . . .	39	40
Farbwerke Hoechst.	37	15

statului, sau printr-o cotă prelevată asupra preţului de vînzare a produselor.

Ţinînd seama însă, că un plan de cercetări bine întocmit şi bazat pe studii tehnico-economice elaborate în timp util, va duce necondiţionat la avantaje economice pentru producţie, s-ar putea lua în considerare organizarea institutelor de cercetare, în special din industria chimică, pe principiul gospodăriei socialiste, modul de finanţare putînd fi stabilit în urma unor studii făcute în acest sens.

În sfîrşit, un ultim aspect pe care literatura de specialitate îl relevă cu destulă amploare este organizarea şi coordonarea cercetărilor pe planurile economiilor naţionale, iar în ţările de democraţii populare pe planul întregului lagăr socialist, tocmai pentru a folosi experienţa cîştigată şi a nu risipi inutil timp şi forţe de cercetare.

În U.R.S.S. coordonarea tuturor cercetărilor cu obiect chimic (institute ale Academiei, institute departamentale şi cadre din învăţămînt) se exercită de către Direcţia Generală Tehnică a departamentului respectiv.

În Franţa, actualmente, coordonarea se face de către Consiliul Naţional al Cercetărilor (CNR) şi s-a pus recent problema ca acesta să fie transformat într-un Minister al cercetărilor şi progresului tehnic, sau într-un înalt Comisariat, care să coordoneze planurile de cercetare şi să se ocupe cu formarea şi selecţionarea personalului de cercetare [16].

In 1954, autorităţile britanice au făcut cunoscut că se urmăreşte extinderea activităţii departamentului „Cercetările Ştiinţifice şi Industriale", în cursul următorilor cinci ani (1954—1959), tocmai pentru ca să se permită o repartiţie judicioasă a resurselor financiare şi să se stabilească un plan, conform cu necesităţile economiei naţionale [4].

Comisiile de anchetă ale „Organizaţiei Europene de Cooperare Economică" recomandă categoric formarea organizaţiilor centrale pentru coordonarea cercetărilor, concluziile acestor comisii precizînd: „existenţa unui organism central de coordonare a cercetărilor este astăzi indispensabilă, cînd ştiinţa şi tehnica sînt în plin progres şi cînd cercetarea are o influenţă crescîndă asupra economiei, structurii şi securităţii statului modern" [4].

Acest organism central va asigura o justă organizare a cercetării, folosind în special rezultatele şi experienţa diferitelor centre de cercetare, printr-o reţea judicioasă de informare.

În sfîrşit, în vederea stabilirii oportunităţii unei cercetări, considerăm că este necesar ca cercetările propuse de institutele de cercetare să se bazeze pe studii tehnico-economice, întocmite de mici formaţii de economişti, aflate în cadrul acestora, fiind necesar ca însăşi cercetătorii să capete noţiunile economice corespunzătoare.

*

Analizînd pe baza documentaţiei din literatură aspectele eficienţei economice a cercetărilor tehnico-ştiinţifice pe plan economic general şi în cadrul industriei chimice în special, se pot stabili următoarele concluzii:

1. Cercetările tehnico-ştiinţifice au apărut în ultimele decenii ca o necesitate imperioasă, în toate domeniile economice.

2. Din cauza volumului mare de cercetări tehnico-ştiinţifice şi ca urmare a efectului ce-l au în producţie, acestea s-au sistematizat din punct de vedere al organizaţiilor de cercetare, experienţa ultimilor decenii arătînd o clasificare şi o repartizare a efortului de mijloace şi forţe de muncă, astfel:

— circa 15% pentru cercetările fundamentale, efectuate de Academii şi institute de învăţămînt superior:

— circa 65% pentru cercetările tehnico-ştiinţifice efectuate de organizaţii de ramură (Laboratoare centrale şi institute departamentale);

— circa 20% pentru cercetările tehnice efectuate de întreprinderi.

3. În ţările industrializate, fondurile alocate pentru cercetările tehnico-ştiinţifice variază între echivalentul valoric a 130 — 1280 kg H_2SO_4 monohidrat pe cap de locuitor.

4. Fondurile pentru cercetări sînt foarte diferite în diversele ţări, reieşind totuşi că ele sînt proporţionale cu potenţialul de materii prime, iar efortul cel mai mare se plasează pe ramura industrială cea mai avantajos economică pentru ţara respectivă.

5. În raport cu numărul de cercetători, înţelegînd prin cercetători numai pe cei cu calificare superioară, fondurile de cercetare variază în medie între echivalentul valoric a 360—940 t monohidrat pentru cercetător pe an, industria chimică plasîndu-se la echivalentul valoric a 400—500 t monohidrat pentru cercetător pe an.

6. La o creştere procentuală de producţie, este necesar ca creşterea fondurilor de cercetare să fie de circa trei ori mai mare.

7. Pe economie generală mondială, fondurile pentru cercetările tehnico-ştiinţifice reprezintă circa 2% din valoarea producţiei; în industria chimică acestea reprezintă peste 3% din valoarea producţiei şi în industria chimico-farmaceutică acest procent atinge 5—9%.

8. În economia S.U.A., industria electrică şi chimică deţine jumătate din fondurile totale de cercetare şi din personalul care lucrează în organizaţiile de cercetare.

9. Pe bază de date statistice s-au putut stabili o serie de aspecte economice ale cercetărilor, concretizate astfel:

— dacă se afectează cercetării chimice 3% din valoarea producţiei, atunci se obţine o creştere a producţiei de 14%;

— numai 1 din 10 pînă la 1 din 20 cercetări începute şi realizate ajung să dea rezultate în producţie;

— pentru o unitate valorică investită în cercetarea tehnică realizată în cadrul întreprinderilor, se obţin trei unităţi valorice ca beneficiu;

— o unitate valorică investită în cercetare corespunde, în cadrul economiei generale, la circa 11 unităţi valorice investiţii productive, acest raport fiind de 1 — 3 pînă la 1—5 pentru industria chimică.

10. În economia socialistă, eficienţa economică a cercetărilor nu poate fi stabilită pe baza unei simple formule matematice, sau a datelor statistice, ci este determinată în cadrul studiilor tehnico-economice, întocmite după fiecare fază, de la elaborarea temei de cercetare pînă la aplicarea ei în producţie şi în care, se analizează toţi parametrii ce condiţionează economicitatea,

11. Raportul între numărul de cercetători şi numărul de salariaţi din industria chimică pe plan mondial, este de circa 25 cercetători diplomaţi la 1 000 salariaţi, ţinînd seama că la fiecare cercetător diplomat este nevoie de trei colaboratori auxiliari.

12. Pentru a se evita suprapunerea de cheltuieli materiale şi de forţă de cercetare, ca şi pentru a putea folosi rezultatele cercetărilor pe baza unei reţele de informaţii, se consideră necesar coordonarea acestora de către departamentul respectiv, pînă la crearea unui organism central de coordonare a cercetărilor tehnico-ştiinţifice, pe plan naţional.

*

Încheiem acest studiu prin prezentarea aspectului reieşit din aplicarea concluziilor generale de mai sus, la specificul

economiei noastre naționale și mai ales la specificul industriei chimice din R.P.R.

În acest sens, se profilează următoarele :

1. Prin trecerea mijloacelor de producție, ca bun al întregului popor și prin organizarea socialistă a economiei naționale, cercetările tehnico-științifice devin un imperativ categoric, tocmai pentru a asigura ridicarea nivelului cultural și material al poporului și pentru a crea condițiile cele mai bune pentru apărarea statului.

2. Ținînd seama că industria noastră este o industrie tînără, fără o tradiție îndelungată, este necesar ca accentul să fie pus pe cercetările tehnico-științifice, folosind atît rezultatele cercetărilor fundamentale din țările cu tradiție, cît și cele din laboratoarele institutelor Academiei, afectînd în acest sens 90% din totalitatea fondurilor de cercetare pentru cercetările tehnico-științifice din institutele departamentale și din întreprinderi.

3. Romînia este o țară cu mari rezerve de materii prime, justificînd astfel afectarea de fonduri pentru cercetări peste media mondială ; luînd în considerare numărul de locuitori de circa 17 mil și în medie echivalent valoric a circa 140 kg monohidrat pe cap de locuitor, se poate aprecia că necesarul de fonduri pentru cercetări se cifrează anual, pe economia națională, la echivalentul valoric a circa 2 400 000 t acid sulfuric.

4. Ținînd seama de faptul că cele mai mari rezerve de materii prime din Romînia sînt specifice industriei chimice și că prin directivele Congresului al II-lea al P.M.R. se menționează că : „dezvoltarea industriei chimice constituie o sarcină principală a celui de al II-lea plan cincinal" se apreciază ca 30% din fondurile totale de cercetare să fie afectate industriei chimice, reprezentînd echivalentul valoric a 720 000 t H_2SO_4 monohidrat.

5. Întrucît țara noastră se găsește la început în munca de cercetare, apreciem, că economia noastră națională poate afecta echivalentul valoric a circa 400 t monohidrat pentru cercetător pe an, în speță, în munca de cercetare s-ar putea tinde spre 6 000 cercetători de înaltă calificare, pe lîngă care să lucreze încă 18 000 salariați auxiliari.

6. Păstrînd aceeași proporție de 30% pentru industria chimică și în ceea ce privește cadrele de cercetători, reiese că pot fi antrenați 1 800 cercetători de înaltă calificare pe lîngă care să mai lucreze încă 5 400 (1/3) salariați, deci un total de circa 7 000 salariați în organizațiile de cercetare.

7. Directivele Congresului al II-lea al P.M.R. trasează ca sarcină, creșterea producției globale industriale în R.P.R., pe perioada 1956—1960, cu 60—65%, iar a industriei chimice de 3,5—4 ori ; în aceste condiții, creșterea fondurilor de cercetare trebuie să fie în această perioadă în R.P.R. de 1,8—2 ori, iar în industria chimică de 10—12 ori.

8. Ținînd seama de dinamica de creștere a industriei chimice, de necesarul de fonduri de investiții pentru această creștere, de faptul că la cinci unități valorice investiții productive, corespunde o unitate valorică investiții în cercetare, se poate aprecia că fondurile pentru cercetări în industria chimică se cifrează la 400 milioane lei/an, revenind la circa 220 000 lei/an pentru cercetător diplomat inclusiv mijloacele de cercetare, de la faza de documentare, pînă la faza de introducere în industrie.

Subliniem că, în fondurile de cercetare intră toate cheltuielile necesare pentru cercetări, în faza de documentare, în faza de laborator, în faza pilot și stații experimentale, pe cele trei mari posturi — materiale, utilaje, salarii și regie — ca și fondurile pentru cercetările fundamentale care pot prelua 10% din efortul de mijloace materiale și de forța de muncă.

9. Fondurile de cercetare ca și cadrele de cercetători trebuie utilizate cît mai rațional posibil, planul de cercetare fiind întemeiat pe baza studiilor tehnico-economice, care să justifice oportunitatea fiecărei probleme.

Din acest punct de vedere trebuie să menționăm deficiențele semnalate în munca de cercetare de către conducerea Ministerului Industriei Chimice [17], în care s-a arătat că unele dintre cercetările efectuate au fost lipsite de o bază economică sănătoasă, lucru care s-a constatat de abia la analiza lucrării încheiate ; de asemenea irosirea forțelor în cercetări paralele sau în cercetări a căror rezultate puteau fi căpătate cu ușurință din altă parte. Dar chiar în această perioadă de tinerețe, de lipsă de experiență și cadre, rezulatele cercetărilor efectuate au adus mari realizări productive în industrie.

Citățm în acest sens, cîteva din rezultatele cercetărilor efectuate de institutul ICECHIM, prezentate după efectul ce pot să-l atingă în producție.

a) Intensificarea unui proces de producție care să aducă pe de o parte o producție mărită cu utilajele existente și să cruțe implicit investițiile pentru o unitate echivalentă de producție. În acest sens, în industria acidului sulfuric, asistența tehnică dată de cercetătorii ICECHIM în brigăzi mixte cu tehnicienii fabricilor respective, a dus la realizarea unui plus de producție zilnică de 15 t la uzinele „Petre Poni", de 7 t la „Combinatul Chimic" nr. 2, de 8 t la „Combinatul Chimico-metalurgic Gh. Gheorghiu Dej", de 5 t la Uzinele „1 Mai" și de 2 t la „Uzinele Zlatna", totalizînd peste 10 000 tone anual și cruțînd minimum 12 000 000 lei pentru realizarea prin investiții a unei capacități echivalente de producție.

La producția de sodă amoniacală, datorită cercetărilor brigăzii mixte ICECHIM-uzină, s-a demonstrat posibilitatea măririi producției la coloanele de carbonatare, de la 42 la 60 t/zi, economisindu-se astfel investițiile pentru o coloană din 6 coloane, respectiv 2,5 milioane lei din 15 milioane lei și ridicîndu-se cu circa 40% capacitatea de producție a coloanelor actuale, cu efectul economic corespunzător.

b) Ridicarea randamentului de extracție sau transformare chimică, care duce la ridicarea corespunzătoare a productivității, scăderea consumurilor specifice și scăderea proporțională a prețului de cost. Ca exemplu citățm :

Instalația de benzidină, intermediar pentru coloranți, unde prin asistența colectivului de cercetători a sectorului Coloranți-ICECHIM s-a ridicat randamentul de fabricație de la 40—75%, apreciindu-se o economie anuală de circa 8 milioane lei.

La fabricarea bicromatului de sodiu, din cromite indigene, s-a ridicat randamentul de extracție cu 15%, ceea ce a dus la o mărire a producției de bicromat de sodiu, o scădere a consumurilor specifice și bine înțeles efectul economic corespunzător. Totodată s-a îmbunătățit calitatea produsului finit, obținîndu-se și o producție preponderentă de calitatea I-a în în loc de calitatea II-a.

La fabricarea superfosfatului, s-a ridicat cu 3% conținutul de P_2O_5 asimilabil, ceea ce echivalează cu o mărire a capacității de producție cu 23% și o reducere a consumurilor specifice de apatită de import de circa 7 000 t/an, respectiv o economie de peste șase milioane lei pe an.

La fabricarea hexametafosfatului de sodiu s-a dublat conținutul de substanță activă, cu efectul economic corespunzător.

La fabricarea cleiului de piele s-a dublat randamentul de extracție prin folosirea adaosurilor hidrotrope, obținîndu-se mai mult de 1/3 produs finit, de calitate superioară, pentru export.

S-a definitivat procesul tehnologic pentru fabricarea aluminei prin procedeul prăjirii bauxitei cu calcar și sodă, proces care a stat la baza proiectării actuale de la Comb. Chim. nr. 2, ducînd la mărirea capacității de 4 ori și la scăderea prețului de cost la o treime din prețul actual, putîndu-se estima o eeconomie anuală de peste 10 milioane lei.

c) Efecte economice apreciabile s-au obținut prin reducerea consumurilor specifice de materii prime și energie, ca urmare a unor măsuri tehnico-organizatorice bazate pe studiile ICECHIM. Astfel s-a redus consumul specific de energie electrică la electroliză cu 15% prin depistarea pierderilor parazitare de curent și stabilirea unui regim tehnologic sever privind saramura.

d) O serie de procese tehnologice puse la punct de ICECHIM și trecute pe scară industrială, au cruțat importul și au adus apreciabile economii de devizie astfel :

— Instalația de acid gama a produs peste 24 milioane lei contravaloarea producției respective.

— Fabricarea extractului tanant din conuri de molid, inițiată și pusă la punct de către un colectiv de la ICECHIM a dus la producerea experimentală a 50 t de tanin 100% ; în viitor, prin terminarea montării a două linii de difuzoare

după același procedeu, se vor produce anual circa 350 t și se vor economisi devize în valoare de aproape un milion ruble.

Punerea la punct a fabricației piroluzitei activate, cruță importul și tot odată dă un produs care permite prelungirea funcționării bateriilor electrice de la 3 la 5 ore, cu efectul economic corespunzător.

In aceeași categorie se încadrează o serie de produse fabricate după procedeele tehnologice ICECHIM și care cruță importante valori în devize; de exemplu: o serie de mase plastice pe bază de policlorură de vinil și acetat de vinil, fabricate deocamdată experimental și în curînd la scară industrială; fibrele poliamidice de tip Relon, fabricate în pilotul ICECHIM de la Comb. chim. nr. 1; spumogenul, care a înlocuit integral produsul de import tutogan, acoperind necesarul intern; sulfatiazolul; o serie de coloranți sintetici; etc.

e) Un efect economic a fost obținut prin condiționarea finală sau ridicarea calității unor produse chimice, putînd fi astfel acceptate la export. În acest sens, cercetările făcute în colaborare cu tehnicienii fabricilor respective au dus la îmbunătățirea calității coloranților, a cleiului animal și la granularea negrului de fum.

f) Unul din obiectivele urmărite de cercetare a fost lărgirea bazei de materii prime de chimizat și în acest sens efectul economic al valorificării unor bogății naturale ale țării este remarcabil.

Chimizarea gazului metan a făcut obiectul principal al cercetărilor, încă de la constituirea primului nucleu de cercetare, acum un deceniu, aceste cercetări fiind continuate, în ultimul timp, de noul Institut Chimigaz, creat în acest scop.

Pe această linie, cercetătorii ICECHIM au pus la punct: electrocracarea gazului metan la acetilenă și mai departe valorificarea acesteia la produse de mare tonaj și consum, ca mase plastice vinilice, fibre sintetice de tip Orlon, cauciuc sintetic de tip Sovpren, adezive sintetice, solvenți, acid, acetic etc.

Prin aceasta, una din marile bogății ale țării, care nu era valorificată chimic decît la amoniac și negru de fum și în cea mai mare parte ca combustibil, va interveni în economia națională cu participare mult mai mare decît în situația actuală.

O importanță deosebită s-a acordat cercetărilor de chimizarea petrolului, pentru care în ultimul timp, s-a creat institutul specializat PETROCHIM. Efectul economic al acestei noi ramuri industriale a fost arătat de tov. Ing. Mihail Florescu, Ministerul industriei petrolului și chimiei [18] la Congresul al II-lea al Partidului Muncitoresc Romîn, astfel: pentru 1 leu valoare materie primă, extracția benzinelor și a uleiurilor ridică valoarea la 4 lei, producția de chimicale (spirt, benzen, acetonă, acetilenă) la 20 lei, producția de mase plastice și cauciuc sintetic la 40 lei, iar realizarea fibrelor sintetice la peste 100 lei.

Într-o serie de cercetări s-au pus bazele valorificării chimice a unor bogății minerale ca: pirite sărace prin prăjire fluidizantă; serpentine și dolomite la oxid și săruri de magneziu sau la termofosfați magnezieni; minereurile indigene de mangan la piroluzită activă, piroluzită artificială, sulfat de mangan și permanganat; glauconitele debrogene la îngrășăminte potasice și ciment portland; înnobilarea caolinelor și a diatomitelor prin tratamente chimice și în sfîrșit, în ultimul timp nisipurile aluvionare, conținînd elemente rare ca titan, zirconiu, ceriu, thoriu și vanadiu în cantități economic valorificabile.

g) O serie de procese tehnologice au un efect economic indirect prin înlocuirea unor materii prime deficitare sau scumpe cu alte baze materiale, accesibile.

Astfel fabricarea îngrășămintelor fosfatice în ritmul cerut de chimizarea agriculturii, se va face nu numai pe bază de superfosfați, ci se vor produce și termofosfați magnezieni, cruțîndu-se astfel zeci de mii de tone de acid sulfuric și reducîndu-se totodată prețul de revenire pe tonă P_2O_5 asimilabil, cu circa 30%.

Prin aplicarea procesului electrochimic la fabricarea cloratului de potasiu, se reduce prețul de cost cu o treime, realizîndu-se un produs de calitate superioară și creîndu-se disponibilități de clor gazos.

Prin oxidarea parafinei la acizi grași și alcooli grași superiori, se crează baza materială pentru industria de săpun și detergenți, liberîndu-se astfel cantitățile corespunzătoare de grăsimi vegetale și animale pentru alimentația publică.

Fabricarea alchilarilsulfonaților ca detergenți de mare eficacitate va avea un efect economic important.

Prăjirea piritelor sărace în pat fluidizat și fabricarea acidului sulfuric din gips, asigură dezvoltarea industriei acidului sulfuric, înlocuind concentratele piritoase.

Fabricarea acidului acetic și a acetonei pe cale sintetică, pornind de la gaz metan și gaze de cracare, vor cruța lemnul și va duce la sensibile scăderi de preț de cost a acestor produse de largă întrebuințare.

Sinteza alcoolului etilic din etilenă (gazele de cracare), va cruța cantități echivalente de cereale și cartofi, care vor fi puse la dispoziția marelui consum.

Fabricarea conductelor antiacide de Durovin în locul celor din oțeluri speciale crom-nichel, sau a celor de plumb, va duce la economii de metale neferoase și aliaje speciale.

Pe aceeași linie a economiei de materiale neferoase, menționăm că o serie de articole tehnice pentru instalațiile sanitare și casnice, care se făceau anterior din plumb, aramă, nichel, se fac în prezent, din rășini policlorvinilice, mult mai ieftine și mai rezistente; de asemenea, o serie de pompe, ventilatoare, căzi, băi de galvanizare și de developare etc. construite anterior din materiale antiacide, feroase și neferoase, se construiesc actualmente din mase plastice, mult mai ieftine și mai durabile, cu efecte economice corespunzătoare pentru economia națională, cu cruțarea devizelor la import și cu scăderi de costuri corespunzătoare.

Am enumerat numai cîteva aspecte ale consecințelor economice ale cercetărilor, suficiente pentru a arăta că cheltuielile făcute în cercetare, sînt recuperate cu prisosință, în valori de cîteva ori mai mari pe întreaga economie națională. Calculele noastre cu elementele de aproximație pe care o asemenea estimare le implică, au arătat o productivitate valorică de 5—7 unități în producție la o unitate investită în cercetare, față, de 12—14 unități date de literatură, pentru țările avansate industrial.

Arătînd importanța și eficiența economică a cercetărilor tehnico-științifice pentru ceonomia generală și, în special, pentru industria chimică, rezultă că pentru țările lagărului de democrație populară, cercetarea este un mijloc sigur de introducere a tehnicii noi și de ridicarea a nivelului de trai.

Bibliografie

1. *Nenițescu C. D.* Cercetarea tehnico-științifică în cadrul întreprinderilor chimice. Revista de Chimie nr. 2/1953.
2. *Roosons L.* Aspecte fundamentale ale cercetării industriale Chimie et Industrie, nr. 4/1956. vol. 76, pag. 826.
3. *Moldovan I.* Despre munca de cercetare — Rev. Ind. Chimică, nr. 9/1953.
4. * * * Organizarea cercetării aplicate — Publicată în Organizația Europeană de cooperație economică. — Vol. I. Studiu Comparativ.
5. * * * Ședința de studii asupra rentabilității cercetărilor. Paris, 7 noiembrie 1956. Rev. Le Génie Civil — 15 ianuarie 1957.
6. *Labor Hans* (Darmstadt) Cercetarea chimică din punct de vedere economic. Chemische Industrie, nr. 3. 1956.
7. Vol. III. Organizarea cercetării aplicate în Statele Unite și Canada.
8. Vol. II, Organizarea cercetării aplicate în Europa.
9. * * * Chemie für Labor u. Betrieb, nr. 2, februarie 1957
10. *Bendel-Hertz David* Teoria și practica în cercetările industriale. New York — Londra, 1950, pag. 116.
11. *Metzner A.* Die Chemische Industrie der Welt, vol. I Europa, Egern-Verlag Düsseldorf, 1955.

12. *Freiberg* Calculul eficienței economice a rezultatelor cercetărilor științifice. v. Z. Socialistikcm Vodi a Techniku, nr. 11, 1955. IDT. Organizarea și planificarea cercetărilor tehnico-științifice în industrie, pag. 97.
13. *Trattner Ef.* Contribuții la fundamentarea economică a cercetărilor tehnico-științifice, Culegere IDT. idem p. 81.
14. * * * Problema cercetării științifice în R.P.U. Rev. Magyar Tehnica, nr. 4, 1949.
15. * * * Un institut de spectrochimie și spectroscopie (Dortmund) Rev. Angewandte Chemie, nr. 13, 1955.
16. * * * Un minister pentru cercetări și progresul tehnic. Rev. Chimie et Industrie, vol. 76, nr. 5, noiembrie 1956.
17. *Velea Ion* Rolul cercetării științifice și al institutelor de cercetare în chimia aplicată și aportul lor la dezvoltarea industriei chimice în R. P. R. Rev. de Chimie, 1954, nr. 8, pag. 372 — 375.
18. *Florescu Mihail* Ziarul „Scînteia", nr. 3476 din 26 decembrie 1955.
19. *Florescu Mihail* Avîntul Industriei chimice Ed. de Stat pt. Lit. pol. 1956.
20. *M. Hrubz* Anal za economică a lucrărilor de cercetare sovietică. Przmysl Chemczny, nr. 1957.
21. *Leidler K.* Starea actuală și tendințele de dezvoltare ale Inndstriei Chimice grele, Przemysl chemiczny 1957, Nr. 2 pag.63.

LABORATOR

O NOUĂ METODĂ MICROGRAVIMETRICĂ PENTRU DOZAREA ZINCULUI

TH. I. PIRTEA și *A. STROE*

Unele dintre metodele clasice utilizate pentru dozarea gravimetrică a zincului au fost aplicate și pentru microdozarea acestui element. Astfel este metoda pentru dozarea microgravimetrică sub formă de pirofosfat de zinc [1] care constă în precipitarea ionilor de zinc sub formă de fosfat de zinc și amoniu și transformarea ulterioară a acestuia în pirofosfat de zinc, prin calcinare la 900°, precum și metoda de precipitare tot sub formă de fosfat de zinc și amoniu și cîntărirea direct sub această formă, după o prealabilă uscare a precipitatului la 100 ... 105°C [2].

Deși conduc la rezultates atisfăcătoare, aceste metode nu mai sînt azi utilizate, pe de o parte fiindcă necesită mult timp de lucru, iar pe de altă parte, fiindcă au fost instituite alte metode mai simple și mai precise care folosesc unii reactivi organici. Dintre acestea menționăm metoda de dozare sub formă de chinaldinat de zinc [3], sub formă de antranilat de zinc [4] și sub formă de orto-oxichinolat de zinc [5]. Precipitatele rezultate sînt cîntărite sub forma combinațiilor respective obținute, după o prealabilă uscare în etuvă.

În prezenta lucrare arătăm o nouă metodă pentru dozarea microgravimetrică a zincului, folosind ca reactiv precipitant sarea de sodiu a mercaptobenztiazolului. Acest reactiv organic a mai fost utilizat atît pentru dozarea macrogravimetrică a zincului [6] și a altor elemente [7], [8], cît și pentru dozarea microgravimetrică a cadmiului [9], a toriului [10], și a aluminiului [11]. Spre deosebire de celelalte metode în care se utilizează reactivi organici, metoda de precipitare cu ajutorul sării de sodiu a mercaptobenztiazolului prezintă avantajul că precipitarea are loc cantitativ și repede, chiar la temperatura obișnuită, iar filtrarea și spălarea precipitatului se pot face imediat și ușor. Precipitatul obținut, uscat la temperatura de 110...115°C corespunde combinației $Zn(C_7H_4NS_2)_2$.

Deoarece prin tratarea unei soluții *slab acidă*, aproape neutră, avînd aproximativ pH = 5 — 6, de azotat, clorură sau sulfat de zinc, cu o soluție de mercaptobenztiazol — sodiu, se obține un precipitat voluminos, care filtrează greu, este necesar să se mai adauge în soluția de analizat, înainte de a se adăuga reactivul, o cantitate oarecare (0,2 — 0,5 g) de clorură de sodiu sau clorură de potasiu chimic pure, care provoacă o filtrare normală a precipitatului.

Mai menționăm că dacă soluția inițială este mai acidă decît cea corespunzătoare unui pH = = 5 — 6, atunci este necesar ca soluția să fie evaporată pînă la uscare, deoarece altfel precipită și reactivul, mercaptobenztiazolul, care ar impurifica precipitatul de mercaptobenztiazol — zinc și ar conduce la rezultate mai mari. Prezența sărurilor alcaline cum sînt NaCl, KCl, Na_2SO_4, KNO_3 precum și $MgCl_2$, $MgSO_4$ nu împiedică dozarea zincului. În schimb, soluțiile tamponate cu acid acetic — acetat de sodiu, acid tartric — tartrat de sodiu, etc, nu permit dozarea zincului sub această formă, deoarece mențin un mediu acid în timpul precipitării și provoacă astfel și precipitarea concomitentă a unei părți din reactivul precipitant.

În metoda propusă, folosim pentru precipitare sarea de sodiu a mercaptobenztiazolului în soluție 10%, preparat la fel ca în metodele instituite anterior pentru dozarea gravimetrică a toriului și aluminiului [10] [11].

Reactivul se prepară prin tratarea directă a unei cantități oarecare (1 — 2 g), de mercaptobenztiazol pur, umectat cu puțină apă, cu o soluție de hidroxid de sodiu 10%, adăugată în porțiuni mici și sub continuă agitare, cu ajutorul unei baghete de sticlă. Nu trebuie să se adauge un exces de hidroxid de sodiu, ci numai atît pînă ce soluția mai rămîne încă

tulbure din cauza unei cantităţi mici de reactiv nedizolvat. Dacă s-a adăugat prea mult hidroxid de sodiu, adică pînă la limpezirea soluţiei, atunci este necesar să se mai adauge puţin mercaptobenztiazol, pînă ce soluţia devine tulbure şi rămîne nedizolvată o parte de reactiv, chiar după o bună agitare.

Tabela 1

Nr. analizei	Soluţie de $Zn(NO_3)_2$ întrebuinţată ml	Mg $(C_7H_4NS_2)_2$ cîntărit g	Zn calculat g	Zn găsit g	Diferenţa mg
1	1	0,002020	0,000334	0,000332	−0,002
2	1	0,002045	—	0,000336	+0,002
3	1	0,002035	—	0,000334	—
4	2	0,004085	0,000668	0,000671	+0,003
5	2	0,004082	—	0,000671	+0,003
6	2	0,004080	—	0,000670	+0,002
7	3	0,006105	0,001002	0,001003	+0,001
8	3	0,006104	—	0,001003	+0,001
9	3	0,006105	—	0,001003	+0,001
10	4	0,008132	0,001336	0,001336	—
11	5	0,008133	—	0,001336	—
12	5	0,010160	0,001670	0,001670	—
13	0,8	0,001623	0,000267	0,000266	−0,001
14	0,8	0,001624	—	0,000266	−0,001
15	0,5	0,001014	0,000167	0,000166	−0,001
16	0,5	0,001018	—	0,000167	—
17	0,2	0,000405	0,000067	0,000067	—
18	0,2	0,000408	0,000067	0,000067	—

Se filtrează pentru a îndepărta excesul de reactiv şi apoi se diluează pînă la 10 — 20 ml, aşa încît soluţia limpede, obţinută după filtrare, să aibă o concentraţie de aproximativ 10%. Preparată astfel, soluţia reactiv are *p*H = 8,5 (determinat cu hîrtie indicator Universal Merck). Soluţia reactiv se prepară în momentul întrebuinţării deoarece după cîteva ore aceasta se tulbură, prin precipitarea unei părţi de reactiv.

Modul de lucru: se ia într-un micropahar 0,2 — 5 ml dintr-o soluţie apoasă neutră, care conţine ionii de zinc şi se adaugă 0,5 g de clorură de sodiu pură, pentru a uşura filtrarea, şi apoi se adaugă cu o pipetă, în porţiuni mici sau dintr-odată, un exces de reactiv. Un exces de reactiv nu este dăunător. Se formează imediat un precipitat alb, cristalin. Se agită de cîteva ori şi se filtrează imediat la trompa de apă, folosind microtubul de filtrare. Precipitatul de pe pahar se spală de 3 ori cu cîte 0,5-1 ml dintr-o soluţie apoasă care cuprinde 0,1-0,2% mercaptobenztiazol — sodiu, care se prepară prin adăugarea a 1 — 2 ml de soluţie reactiv la 100 ml de apă distilată. Se spală apoi de 3 — 4 ori cu cîte 0,5 — 1 ml de apă distilată pentru a îndepărta urmele de reactiv şi sărurile solubile din soluţie. Micropaharul împreună cu tubul de filtrare se usucă apoi la 110°C şi se cîntăreşte. Factorul de transformare este 0,1644. În tabela 1 sînt arătate rezultatele obţinute.

Din rezultatele obţinute se constată că metoda poate fi folosită pentru dozarea microgravimetrică a zincului pentru cantităţi cuprinse între 0,000067 g şi 0,001670 g.

Microdozarea zincului în prezenţa metalelor alcaline şi a magneziului.

Din cele arătate mai sus se constată că această metodă pentru microdozarea gravimetrică a zincului este aplicabilă şi atunci cînd acesta se găseşte în prezenţa sărurilor alcaline, (NaCl, KCl). De asemenea, microdozarea poate fi efectuată şi în prezenţa clorurii de magneziu, sau a sulfatului de magneziu. Deoarece magneziul nu precipită în aceste condiţii, modul de lucru este acelaşi ca şi în cazul cînd zincul se găseşte singur în soluţie.

Concluzii

Din rezultatele obţinute se constată :

1. Metoda propusă pentru dozarea zincului prin cîntărirea directă a combinaţiei $Zn(C_7H_4NS_2)_2$, după uscarea la 110°C este o metodă bună, doarece această combinaţie se obţine în stare unitară, este stabilă şi are o greutate moleculară mare.

2. Metoda este simplă, uşor de mînuit şi necesită puţin timp de lucru, deoarece precipitarea se face cantitativ chiar la temperatura camerei, iar filtrarea se poate face imediat.

3. Metoda ar putea fi utilizată pentru dozarea zincului în aliajele uşoare de zinc şi magneziu.

Tabela 2

Nr. analizelor	Soluţia $Zn(NO_3)_2$ luată ml	Zn conţinut g	Mg. $Cl_2 \cdot 6H_2O$ adăugată g	Zn $(C_7H_4NS_2)_2$ cîntărit g	Zn găsit g	Diferenţa mg
1	5	0,001670	0,01	0,010154	0,001669	−0,001
2	4	0,001336	0,02	0,008133	0,001336	—
3	2	0,000668	0,03	0,004078	0,000670	+0,002
4	3	0,001002	0,02	0,006090	0,001001	−0,001
5	0,5	0,000167	0,04	0,001010	0,000166	−0,001
6	0,2	0,000067	0,05	0,000403	0,000066	−0,001

Bibliografie

1. *Strebinger R.* şi *Pollak J.* Mikrochem., 1926, t. 4, p. 17.
2. *Kroupa E.*, Mikrochem., 1939, t. 27, p. 4.
3. *Rây P. R.* şi *Bose M. K.*, Mikrochem., 1935, t. 17, p. 11.
4. *Cimerman Ch.* şi *Wenger P.*, Mikrochem., 1935, t. 18. p. 53.
5. *Cimerman Ch.* şi *Wenger P.*, Mikrochem., 1938, t. 24, p. 148, 153, 162; 1939, t. 27, p. 76.
6. *Spacu G.* şi *Pirtea Th. I.*, Studii şi cercetări de chimie Acad. R.P.R. 1954 t. II, nr. 3 —4, p. 183.
7. *Spacu G.* şi *Kuraš M.*, Bull. de la Soc. des Sciences de Cluj 1935, t. III, p. 243; Z. anal. Chem. 1935, t. 102, p.24; 1935, t. 102 p. 108; 1935, t. 104 p. 88.
8. *Spacu G.* şi *Pirtea Th. I.*, Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R., seria Mat. fiz. chim., 1950, t. II, nr. 8, p. 669; 1950

t. II, nr. 7 p. 619; 1950, t. II, nr. 10, p. 813; Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţia de St. tehnice şi chimice, 1951, t. III, nr. 2 —4 p. 403.
9. *Spacu G.* şi *Kuraš M.*, Z. anal. Chem, 1936, t. 102, p. 108.
10. *Pirtea Th. I.* şi *Mihail G.*, Analele Universităţii C. I. Parhon, Bucureşti, Seria Ştiinţelor Naturii, 1956, nr. 12, p. 51.
11. *Pirtea Th. I.*, şi *Mihail G.*, Analele Univ. C. I. Parhon, Bucureşti, Seria Ştiinţelor Naturii, nr. 13, 1957.

CRONICĂ

Al III-lea Congres mondial de îngrăşăminte se va ţine la Heidelberg, la 9 — 12 septembrie 1957, cu următoarele teme:

I. Metode moderne de îngrăşarea solului, fertilitatea acesuia şi rezultatele obţinute.

1. Problema îngrăşămintelor în diferite părţi ale lumii.
2. Factorii cei mai importanţi ai fertilităţii solului şi influenţarea lor de către îngrăşămintele utilizate în ultimii ani.
3. Îngrăşarea minerală a solului, o condiţie esenţială pentru posibilitatea transformării „solurilor naturale" în „soluri de cultură".
4. Îngrăşarea minerală şi conţinutul în humus al solului.
5. Efectele măsurilor actuale luate de noi pentru îngrăşarea solului asupra organizării economice.
6. Progresele în producţia şi aplicarea îngrăşămintelor chimice în cursul ultimilor zece ani.

II. Importanţa substanţelor minerale pentrü viaţa plantelor.

1. Acţiunea fiziologică a macroîngrăşămintelor asupra plantelor în lumina celor mai recente cunoştinţe ştiinţifice.
2. Acţiunea şi efectele microîngrăşămintelor asupra vieţii plantelor.

III. Îngrăşarea modernă a solului şi cantităţile produselor agricole.

1. Îngrăşarea solului şi factorii de calitate a recoltelor.
2. Influenţa îngrăşămintelor asupra furajului şi a calităţii produselor animale.
3. Măsurile noastre de îngrăşarea solului în lumina cercetărilor ştiinţifice moderne a alimentaţiei.

DIN CALENDARUL EVENIMENTELOR INTERESANTE PENTRU CHIMIŞTI

— Al II-lea Congres internaţional de fotobiologie, organizat de comitetul internaţional de fotobiologie, se va ţine la 1 — 9 iunie 1957, la Turino.

— Al VI-lea Congres internaţional a Convenţiei Europene de braserie se va ţine la 2 — 7 iunie 1957, la Copenhaga.

— Al IV-lea Congres internaţional de combustie se va ţine la 17 — 22 iunie 1957, la Zürich.

— Un simpozium asupra separării izotopilor este organizat de Uniunea Internaţională de Fizică pură şi aplicată, în iulie 1957, la Amsterdam.

— O conferinţă asupra proprietăţilor termodinamice şi de transport al fluidelor este organizată de Institutul de ingineri mecanici şi de Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată, la 10 — 12 iulie 1957, la Londra.

— A IV-a Adunare şi Congres Internaţional, urmat de două simpoziumuri, organizat de Uniunea Internaţională de cristalografie, se va ţine la 10 — 17 iulie 1957, la Montreal.

— Centenarul Societăţii Chimice din Franţa (Société Chimique de France) va fi celebrat la 16 — 17 iulie 1957, la Paris.

— Un simpozium despre geochimie, organizat de Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC), Comisia de geochimie şi Secţia de chimie anorganică, se va ţine la 16 — 22 iulie 1957.

— Al XVI-lea Congres Internaţional de Chimie Pură şi Aplicată şi a XIX-a Conferinţă a Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată, se va ţine la 16 — 25 iulie 1957 la Paris.

— Al IV-lea Congres Internaţional de Nutriţie, organizat de Uniunea Internaţională de Ştiinţe de Nutriţie, se va ţine a 24 iulie 1957, la Paris.

— Un simpozium internaţional despre structura proteinelor, organizat de Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată, se va ţine la 25 — 29 iulie 1957, la Paris.

— Al II-lea Congres European Internaţional de Chimie Clinicală, organizat de Societatea suedeză pentru chimia clinicală, sub auspiciile Federaţiei Internaţionale pentru chimie clinicală, se va ţine la 19—23 august 1957, la Stokholm.

— Un simpozium internaţional asupra originii vieţii, organizat de Uniunea Internaţională de Biochimie, se va ţine la 19 — 24 august 1957, la Moscova.

— A V-a Conferinţă Internaţională de fizică şi chimie la temperatură joasă, organizată sub egida Uniunii Internaţionale de Fizică pură şi aplicată, se va ţine la 26 — 31 august 1957, la Madison, Wisconsin.

— Al IV-lea Congres Internaţional de Fitofarmacie se va ţine la 8 — 15 septembrie 1957, la Hamburg.

— Al VI-lea Congres Mondial de Îngrăşăminte Chimice, organizat de Centrul Internaţional de Îngrăşăminte Chimice, se va ţine la 9 — 12 septembrie 1957, la Heidelberg.

— Un simpozium internaţional de Chimie macromoleculară, organizat sub egida Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată, se va ţine la 9 — 15 septembrie 1957, la Praga.

— Al V-lea Congres al Uniunii Internaţionale a Societăţilor de chimişti pielari, se va ţine la 15 — 20 septembrie 1957, la Roma.

— Al IV-lea Congres de Chimie şi Tehnologia răşinilor sinetice moderne pentru protecţia suprafeţelor, organizat de Federaţia Tehnicienilor din Industria Lacurilor, Vopselelor, Emailurilor şi Cernelurilor din Europa (FADIPEC) se va ţine la 23 — 27 septembrie 1957, la Lucerna.

— O conferinţă internaţională despre dezvoltarea industrială se va ţine la 14 — 18 octombrie 1957, la San — Francisco.

— O conferinţă internaţională despre procesele fundamentale a metabolismului plantelor, se va ţine la 16 — 18 octombrie 1957, la Washington.

— Un simpozium internaţional a chimiei enzimelor, organizat sub egida Uniunii Internaţionale de Biochimie, se va ţine la 16 — 23 octombrie 1957, la Tokio.

— Al II-lea congres al Societăţii Internaţionale pentru studiul materiilor grase, va avea loc la 21 — 23 octombrie 1957, la Paris.

— Un congres internaţional pentru instrumente de măsură şi automatizare, va avea loc la 2 — 10 noiembrie 1957, la Düsseldorf.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

RECUPERAREA BIOXIDULUI DE SULF Gaze reziduale cu un conținut de 0,295 % SO_2 au fost purificate în modul următor: 1 260 kg zgură și praf de zinc, cu un conținut de 56 % Zn, avînd dimensiuni de 150 — 250 ochi/cm² a fost suspendat în 8 m³ apă și injectat prin duze, cu un debit de 120 l/min în gazele de tratat, care au intrat cu un debit de 188,1 m³/min. Gazele purificate au conținut 0,006 % SO_2. Nămolul rezultat a fost descompus cu acidul sulfuric, rezultînd sulfat de zinc și bioxid de sulf.

06—1—064

CIANURA DE SODIU Acid cianhidric gazos, cu un conținut de bioxid de carbon (de la procedeul Andrussov) trece printr-o soluție de hidroxid de sodiu la 60°C sau sub această temperatură. Se formează o soluție cu un conținut de 25 — 37,5 % NaCN și 0,2 — 0,5 % NaOH. La această soluție se adaugă o cantitate de Ca $(CN)_2$ care este suficientă pentru precipitarea carbonaților și formiaților, însă care nu este suficientă pentru contaminarea soluției cu ioni de calciu. Soluția se filtrează și se evaporă pînă la sicitate, rezultînd un produs, care conține 96 — 98 % NaCN, circa 1 % Na_2CO_3, < 1 % NaOH și cantități mici de apă și formiați. Un produs limpede solubil se obține, dacă cantitatea adaosului de $Ca(CN)_2$ se calculează după următoarea formulă:

$$G = \frac{H\,(1{,}89\,B + 2{,}5\,C - 1)}{2{,}18\,A + 1}$$

în care H este greutatea soluției de NaCN, care trebuie să fie tratată, A, B și C sînt % de $Ca(CN)_2$, Na_2CO_3, respectiv NaOH din soluție.

06—1—065

TITANAȚII METALELOR ALCALINO-TEROASE La o soluție de 3 200 p. dihidrat al acidului oxalic chimic pur în 6 800 p. apă distilată se adaugă 1 500 p. $TiCl_4$ în 3 000 p. apă distilată sub agitare. Se formează oxalat de titan, care rămîne în soluție. La această soluție răcită la 65°C se adaugă o soluție de 2 150 p. $BaCl_2.2\,H_2O$ în 4 500 p. apă distilată sub agitare energică și se agită mai departe timp de 1/2 oră. Se precipită sarea complexă oxalat de titan și de bariu, care se decantează, se filtrează, se spală liber de ioni de clor, se usucă la aer timp de 4 ore și se calcinează 3 ore la 900°C în vederea distrugerii oxalaților. Se obține 1 811 p. titanat de bariu pulverulent cu un conținut de 34 % TiO_2, 65,7 % BaO, < 0,1 % oxizi ai metalelor alcaline, < 0,1 % oxizi ai metalelor alcalino-teroase și 0,08 % SiO_2. Dimensiunile particulelor variază între 0,1 — 0,6 μ. S-au preparat în mod similar titanați de stronțiu, de calciu și titanați micști de bariu-stronțiu. Acești compuși sînt suficient de puri pentru fabricarea mediilor dielectrice și a cristalelor monolitice.

06—1—066

PROCES CONTINUU PENTRU FABRICAREA BICARBONATULUI DE SODIU O saramură care conține 180 g NaCl, 55 g NH_3, 90 g NH_4Cl și 40 g CO_2/l trece printr-un tub cu un diametru de 7,5 mm într-un vas de răcire cu un debit de 42 m³/h, 80 % CO_2 se introduce prin trei orificii așezate înaintea părții mijlocii a tubului, cu debite de 840,420 și 420 m³/h. Saramura care are o temperatură de 30°C la intrare, se încălzește la 80°C pe un interval la aproximativ 1/3 din lungimea tubului și apoi se răcește la ieșire la 25°C. Rezultă 100 kg bicarbonat de sodiu pe h/m³ saramură.

06—1—067

PURIFICAREA TETRACLORURII DE TITAN Tetraclorura de titan brut care conține ca impurități clor liber, compuși de vanadiu, etc. se tratează cu hidrogen sulfurat, care precipită vanadiul. Apoi $TiCl_4$ se distilă, împreună cu S_2Cl_2, care s-a format. Condensatul se tratează din nou cu clor pentru transformarea S_2Cl_2 în SCl_2. Acest din urmă compus este mai volatil decît tetraclorura de titan și poate fi ușor separat de aceasta prin distilare fracționată.

$TiCl_4$ impur galben, cu un conținut de 0,008 % Fe, 0,03 % Si și 0,04 % V sub formă de cloruri și oxicloruri, cu un adaos de 15 % clor liber se răcește la temperatura de — 24° pînă la — 70°C. Rezultă sub formă cristalină $TiCl_4$ pur și transparent, cu un randament de 80 %. În loc de clor liber se poate adăuga la produsul brut CCl_4 sau $SiCl_4$ cu același rezultat.

06—1—068

TETRAHALOGENURI DE TITAN O baie de halogenuri de metale alcaline, sau alcalino-teroase este supusă electrolizei, anodul fiind format din compuși de titan (TiO_2) și de carbon. Halogenul, care se degajă la anod reacționează cu TiO_2 din acesta, prin formarea tetrahalogenurii de titan.

06—1—069

SULFAMAT DE AMONIU 10 kg produs obținut din reacția trioxidului de sulf cu amoniac, care constă în cea mai mare parte din imidosulfonați de amoniu și anume: 70 — 90 % $(NH_4SO_3)_2NH$, 5 — 16 % $NH_4SO_3NH_2$ și 5 — 15 % $(NH_4)_2SO_4$, se încălzește timp de o oră într-o autoclavă la o presiune de 15 at la 230°C, în prezența de amoniac. Produsul de reacție răcit la 100°C a dat 10,7 kg sulfamat de amoniu, $NH_4SO_3NH_2$, de o puritate de 80 %. Folosind drept materie primă exclusiv imidosulfonat de amoniu $(NH_4SO_3)_2NH$ se obține un sulfamat de amoniu, avînd o puritate de 95 %.

06—1—070

ACID CIANHIDRIC Se obțin randamente de circa 90 % în acid cianhidric, dacă un amestec de amoniac și metan trece la 800...1300°C peste un catalizator compus dintr-un metal din grupa platinei, avînd un punct de topire de peste 2 440°C (osmiu) și cel puțin un alt metal din aceeași grupă. După o altă metodă se poate obține acidul cianhidric prin trecerea unui amestec de amoniac și metan la 940°C, asupra unui catalizator obținut prin descompunerea unei soluții apoase de aluminat de sodiu cu acid clorhidric diluat, conținînd $Th(OH)_4$.

06—1—071

STABILIZAREA ACIDULUI AZOTIC Acidul azotic roşu sau alb fumans poate fi stabilizat printr-un adaos de 0,83 — 5% acid fluorhidric, care inhibează coroziunea rezervoarelor şi în special a rezervoarelor de aluminiu. De asemenea presiunea în rezervoare închise, la temperatură ambiantă ridicată, este redusă.

06—1—072

AZOTAT DE SODIU NEAGLOMERABIL Pentru obţinerea azotului de sodiu care nu se aglomerează la depozitare, se adaugă la soluţii apoase saturate de azotat de sodiu în cantităţi de 0,05 — 0,1% sare de sodiu a 2,2′ — disulfo-dinaftilmetanului, a 1,2′ — disulfo-dinaftilmetanului, sau a 1,1′-disulfo-dinaftilmetanului care se obţine prin condensarea unui mol de formaldehidă cu 2 moli acid naftalinsulfonic.

06—1—073

ACETILURĂ DE SODIU Acetilena se tratează la temperaturi de < 110°C cu o dispersie de sodiu într-un lichid inert. Un conţinut de peste 0,3 vol % O_2 în acetilenă inhibează formarea de NaC ≡ CH. De exemplu 0,25 moli sodiu dispersat într-o cantitate egală de xilen, avînd particole de dimensiuni de 10 — 25 μ, se adaugă sub agitare la 300 ml xilen şi se încălzeşte. La 100°C se începe cu introducerea acetilenei care continuă timp de 2 1/2 ore. Apoi xilenul şi acetilena nereacţionată se elimină prin încălzire în vid.

06—1—074

ADSORBŢIA BIOXIDULUI DE SULF Carbonul activat este un foarte bun adsorbant pentru SO_2 şi poate fi folosit pentru concentrarea acestuia. La folosirea unui gaz cu un conţinut de 7% SO_2, concentraţiile de echilibru a bioxidului de sulf în carbon activat au fost la 40°C 22%, la 30°C 25% şi la 20°C 22%. Prin desorbţie la 200°C rezultă un bioxid de sulf relativ pur. S-a constatat formarea acidului sulfuric în cărbunele activ din SO_2 oxidat la SO_3 şi din umiditatea din cărbune.

06—1—075

PROCEDEUL DE EXTRACŢIE A URANIULUI S-a constatat că pentru recuperarea uraniului din leşiile acide rezultate la prelucrarea minereurilor de uraniu, folosirea ca solvent a acidului dodecil fosforic este mai avantajoasă decît folosirea acidului octil fosforic. Acidul dodecil fosforic se obţine prin agitarea a 2 moli de 2,6,8-trimetil-4-nonanolului cu o suspensie de pentoxid de fosfat în petrol lampant. P_2O_5 se dizolvă prin formarea esterului acidului pirofosforic. Acest produs de reacţie se hidrolizează prin încălzire sub reflux cu acid clorhidric, obţinîndu-se fosfatul monoalchilic.

S-a construit o staţie pilot pentru extracţia leşiilor cu un conţinut de uraniu, unde leşia se extrage în patru etape cu o soluţie de acid dodecilfosforic 0,1 molar în petrol lampant, proporţia între faza apoasă şi faza organică fiind de 7 : 1. Soluţia organică se extrage apoi cu acid clorhidric 10 molar. Proporţia între faza apoasă şi faza organică în acest caz este de 1 : 10. Uraniul se precipită cu amoniac, rezultînd un produs de reacţie cu un conţinut de 70 — 80% U_3O_8. Randamentul de extracţie a uraniului este 99% din soluţiile avînd un conţinut de 1 — 1,3 g U_3O_8/l.

06—1—076

DIZOLVAREA ALIAJELOR DE URANIU-ALUMINIU Dizolvarea aliajelor de uraniu-aluminiu, care rezultă ca deşeu la reactoare nucleare heterogene, în scopul recuperării uraniului, poate fi executată prin fierbere cu o soluţie diluată de acid azotic, în prezenţa azotatului de mercur care serveşte drept catalizator. S-a examinat de asemenea dizolvarea aliajului cu sodă caustică. S-a examinat cinetica dizolvării atît în mediul alcalin cît şi în cel acid. Nu s-a observat nici o diferenţă între viteza de dizolvare a aluminiului şi aliajelor de aluminiu-uraniu, pînă la conţinuturi de 15% uraniu.

06—1—077

EFECTUL RAZELOR COSMICE S-a observat că prin acţiunea razelor cozmice se formează din oxigen şi azot din atmosferă pe lîngă ^{14}C, tritiu şi beriliu-7, un izotop al beriliului cu greutate atomică 10, care emite raze β şi are o perioadă de înjumătăţire de $2{,}5 \cdot 10^6$ ani.

06—1—078

HEXAFLUORURĂ DE URANIU Hexafluorura de uraniu se obţine prin tratarea sărurilor complexe de tip $MF(UF)_4$, unde M înseamnă Na, K, sau Ca, cu fluor gazos la 300...400°C. Reacţia are loc prin formarea unor compuşi intermediari, ca de exemplu $MF(UF_5)$. Procedeul se execută în două faze transportînd şarje de reactivi solizi în contracurent cu fluorul gazos. Produsul de reacţie gazos se răceşte, hexafluorura de uraniu se solidifică, iar fluorul în exces se reciclează. Se obţin randamente de 100% în UF_6. Se recomandă folosirea nichelului drept material de construcţie pentru camera de reacţie.

După o altă metodă UF_6 se obţine prin reacţia trioxidului de uraniu, UO_3, cu acid fluorhidric anhidru, la circa 300°C. Se formează întîi UO_2F_2 care reacţionează apoi cu fluorul gazos la aproximativ 350°C, prin formarea de UF_6. În cazul cînd se foloseşte acid fluorhidric 48% în loc de acid flourhidric anhidru, produsul de reacţie trebuie să fie deshidratat înainte fluorurării.

06—1—079

COMPUS STABIL AL APEI OXIGENATE Un compus stabil, solid al apei oxigenate, cu un conţinut de 8 — 10% H_2O_2, se poate obţine prin adăugare de 200 g H_2O_2 (130 vol %) la 100 g dintr-un amestec de metasilicat de sodiu şi sulfat de sodiu anhidru. Se răceşte cu ghiaţă şi i se adaugă încet 60 g alcool dodecilic sulfatat şi apoi carbonat de sodiu, pînă la solidificarea completă a masei. Se obţine după uscare şi pulverizare, un praf stabil, avînd un *p*H = 9,8. În loc de alcool dodecilic sulfatat se pot întrebuinţa şi alţi detergenţi. Sulfatul de sodiu poate fi înlocuit cu alţi sulfaţi, de exemplu de magneziu, de aluminiu etc, iar soda calcinată cu alte substanţe capabile de a absorbi apa.

06—1 - 080

CATALIZATOR DE VANADIU PENTRU FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC Un catalizator de vanadiu, pentru sinteza catalitică a trioxidului de sulf, cu proprietăţi termice îmbunătăţite, poate fi preparat în modul următor : se dizolvă în 500 l apă 285 kg soluţie de silicat de sodiu 26°Bé, se adaugă 19 kg hidroxid de sodiu dizolvat în prealabil în 100 l apă, 8% V_2O_5 sub formă de soluţie de vanadat de sodiu şi 4 kg Br_2O_3 suspendat în 10 l apă. Se agită, se neutralizează cu acid sulfuric, se lasă în repaus timp de patru ore, se usucă şi se calcinează.

06—1—081

METAVANADAT DE PLUMB S-a început cu producţia semiindustrială a metaniobatului de plumb care este un bun conducător de electricitate. Avînd în vedere rezistenţa mare a acestei substanţe la temperaturi ridicate fără a pierde conductibilitatea la aceste temperturi, se propune folosirea ei pentru instrumente electrice de măsurat, care pot funcţiona pînă la 500°C, de exemplu pentru rachete.

06—1—082

ECOUL REVISTEI DE CHIMIE PESTE HOTARE

REVISTA DE CHIMIE este tot mai mult prețuită și în afara hotarelor țării noastre, atît de către revistele de specialitate din țările lagărului democrat, cît și de către revistele din țările capitaliste.

Deosebit de numeroase articole sînt recenzate în revista sovietică „Referativnîi Jurnal Himia", și în revista americană „Chemical Abstracts"; articolele mai interesante fiind semnalate în ambele reviste.

Pentru ca autorii care și-au publicat articolele în Revista de Chimie să ia cuonștință de recenzarea lor în revistele de referate străine, publicăm continuarea listelor din nr. 10/1956.

REFERATIVNÎI JURNAL „HIMIA", 1956

nr. 12

37109 *I. Drimuș*: Compoziția chimică și perspectivele industriale ale acizilor naftenici.
„Rev. de Chimie, 1955, 6, nr. 4, 189 — 192

38399 *Dumitru Goidea*: Calculul coloanelor de absorbție cu umplutură
„Rev. de Chimie", 1954, 5, nr. 4, 168 — 172

40104 *Ana Apostolide*: Cercetări tehnice pentru prepararea oxidului de magneziu văzute prin prisma aspectului economic.
Rev. de Chimie", 1955, 6, nr. 8, 425 — 439.

39573 *I. Gavăt, Paula Glineschi*: Procedee pentru deschiderea inelului furanic. Acidul cetopimelic și esterii săi utilizabili ca plastifianți.
„Rev. de Chimie" 1955, 6, nr. 10, 516 — 520.

39583 *M, Voinescu, I. Selmiciu, E. R. Lupu*: Asupra unor noi derivați ai hidrazidei acidului izonicotinic cu acti.vitate tuberculostatică.
„Rev. de Chimie" 1955, 6, nr. 6, 300 — 308.

nr. 14

45538 *A. Süszer, G. Alexandrescu, G. Ganea*: Extract tanant „din conuri de molid.
„Rev. de Chimie", 1955, 6, nr. 9, 465 — 466.

43295 *S. Dongorozi, M. Cîrja*: Studiul metodelor de preparare a dietilstilboestrolului.
„Rev. de Chimie", 1955, 6, nr. 11, 599 — 608.

43738 *V. Degeratu*: Metodă rapidă pentru dozarea oleumului sulfuric de 20 și 60 %.
„Rev. de Chimie", 1953, 4, nr. 11, 11.

44363 *M. Filipescu, Elena Minișor*: Prepararea alcoolilor superiori.
„Rev. de Chimie" 1953, 4, nr. 9, 9 — 12.

nr. 15

47325 *E. Chifu, G. Niac*: Despre o metodă de microdozare a acidului clorhidric gazos.
„Rev. de Chimie", 1955, 6, nr. 11, 609.

49079 *J. Marcus*: Detergenți sintetici.
„Rev. de Chimie", 1955, 6, nr. 9, 467 — 472.

49551 *E. Ruckenstein*: Distilarea discontinuă într-o coloană cu talere.
„Rev. de Chimie", 1955, 6, nr. 10, 550 — 552.

nr. 16

51036 *C. Liteanu*: Tot despre prelucrarea rezultatelor analizei chimice
„Rev. de Chimie", 1955, 6, nr. 6, 309 — 312

51394 *C. Mina*: Recuperarea bioxidului de sulf din gazele-deșeuri.
„Rev. de Chimie", 1954, 5, nr. 4, 151 —155.

nr. 17

55420 *A. Dăscălescu*: Utilizarea diagramelor termodinamice în studiul producerii oxigenului industrial.
„Rev. de Chimie", 1956, 7, nr. 1, 11 — 30.

55159 *W. Gorănescu*: Perfecționări tehnice aduse pompelor de mercur din instalațiile de electroliză.
„Rev. de Chimie", 7, nr. 1, 1956, 35 — 38.

56788 *A. Ionescu*: Considerații cu privire la utilizarea polimerilor organo-silicici pentru mărirea gradului de hidrofobie a pieilor tăbăcite.
„Rev. de Chimie", 1955, 6, nr. 11, 591 — 593.

nr. 18

57999 *J. Marcus, A. Bîrdeanu, Z. Teodorescu*: Despre izolarea vicinal-meta-xilidinei.
„Rev. de Chimie", 1956, 7, nr. 2, 109 — 112.

59264 *G. Karaciova, L. Floru*: Cercetarea procesului de extracție a anilinei din apele de anilină cu ajutorul benzenului și a nitrobenzenului prin metodă continuă.
„Rev. de Chimie", 1955, 6, nr. 8, 419 —424.

59678 *Gh. Oprescu*: Valorificarea soluțiilor reziduale de la fabricarea celulozei în rășini schimbătoare de ioni și mase plastice.
„Rev. de Chimie", 1954, 5, nr. 6, 261 — 268.

58957 *Valeria Pșemețchi, Simona Zugrăvescu*: Aditivi organici pentru betoane.
„Rev. de Chimie", 1956, 7, nr. 1, 39 — 44

nr. 19

62696 *M. Filipescu, Al. Dănciulescu, Rosita Charles*: Prepararea acrilatului de metil.
„Rev. de Chimie", 1953, 4, nr. 12, 38 — 59.

63464 *I. Drimuș, M. Klang, I. Manasse*: Fabricarea alcoolilor grași din produsele neutre de la oxidarea parafinei.
„Rev. de Chimie", 1955, 6, nr. 6, 269 — 273.

62074 *I. Peteu*: Consumuri specifice în industria sodei.
„Rev. de Chimie", 1955, 6, nr. 3, 125 — 132.

nr. 20

66862 *M. Klang, E. Pallin, M. Cristea*: Alcooli naftenici. Prepararea și utilizarea lor.
„Rev. de Chimie", 1955, 6, nr. 9, 458 — 464

64064 *I. V. Nicolescu*: Cercetarea științifică originală și dezvoltarea industriei chimice în U. R. S. S.
„Rev. de Chimie" 1954, 5, nr. 10, 475 — 477.

67333 *M. Zapan*: Dispozitiv de filtrare continuă.
„Rev. de Chimie", 1956, 7, nr. 1, 54 — 55.

nr. 21

69905 *E. Bodnar*: Asbovinilul.
„Rev. de Chimie", 1955, 6, nr. 10, 513 — 515.

70472 *Cr. Simionescu, V. Diaconescu, Elena Calistru, D. Feldman, Margareta Grigoraș, I. Oprea*: Contribuții la studiul și valorificarea proteinelor vegetale (II)
„Rev. de Chimie", 1955, 6, nr. 1, 7 — 18.

68267 *I. Selmiciu, E. R. Lupu, C. Cristescu*:
Noi derivați aminoguanidinici și etileniminici cu acțiune terapeutică.
„Rev. de Chimie", 1955, 6, nr. 11, 578 — 581.

68732 *Raisa Petcov*: Metodă colorimetrică pentru determinarea oxizilor de azot în instalațiile de fabricarea acidului sulfuric și acidului azotic.
„Rev. de Chimie", 1956, 7, nr. 4, 233 — 238.

69185 *I. Peteu*: Principii pentru construirea unui cuptor de var încălzit cu gaz metan, care să producă gaze bogate în CO_2.
„Rev. de Chimie", 1956, 7, nr. 2, 85 — 93

nr. 22

72026 *R. Bucur*: Analiza cromatografică de hidrocarburi gazoase.
„Rev. de Chimie", 1956, 7, nr. 3, 163 — 165.

73876 *A. Giulea*: Măsurarea debitelor cu ajutorul diafragmelor.
„Rev. de Chimie", 1956, 7, nr. 2, 94 — 98.

71847 *E. Haim*: Geometria polimerilor înalți.
„Rev. de Chimie", 1956, 7, nr. 4, 206 — 213.

72051 *I. Harati*: Dozarea izomerului gama-hexaclorciclohexan prin metoda cromatografică.
„Rev. de Chimie", 1956, 7, nr. 2, 101 — 108.

71405 *G. Pavlovschii*: Cercetarea electronometrică a complexului Al — PO_4 — Ca.
„Rev. de Chimie", 1956, 7, nr. 2, 69 — 73

nr. 23

76559 *St. Anastasiu, T. Wexler*: Obținerea acizilor grași sintetici prin oxidarea directă a motorinelor.
„Rev. de Chimie", 1955, 6, nr. 5, 241.

74866 *S. Apostolache*: Studiu asupra factorilor care influențează condensarea ciclocetonelor cu benzaldehida.
„Rev. de Chimie", 1956, 7, nr. 4, 216 — 221.

75560 *M. Dobreanu*: Cercetarea însușirilor chimice ale superfosfatului cu metoda electronometrică.
„Rev. de Chimie", 1956, 7, nr. 6, 339 — 342.

nr. 24

79861 *St. Anastasiu*: Contribuția asupra innobilării industriale a acizilor naftenici.
„Revista de Chimie", 1955, 6, nr. 9, 493 — 496.

78494 *F. Herescu*: Metodă rapidă pentru determinarea sulfului din pirită și cenușa de pirită.
„Revista de Chimie", 1956, 7, nr. 3, 172 — 173.

80268 *O. Frehden, M. Mihalcu*: Metode expeditive pentru cercetarea impermeabilității acoperirilor protectoare a vaselor utilizate în industria chimică.
„Revista de Chimie", 1955, 6, nr. 2, 107 — 108.

78369 *F. Onițiu*: Precizări privind prelucrarea rezultatelor analizei chimice.
„Revista de Chimie", 1955, 6, nr. 10, 553 — 554.

80414 *M. Pascu*: Tehnica securității la fabricarea acidului sulfuric.
„Revista de Chimie", 1956, 7, nr. 4, 239 — 242.

80332 *I. V. Robu*: Asupra influenței vidului în fracționare.
„Revista de Chimie", 1956, 7, nr. 5, 263 — 267.

80302 *E. Ruckenstein*: O teorie pentru coeficientul de transport de căldură într-un vas cu agitator.
„Revista de Chimie", 1956, 7, nr. 6, 337 — 338.

REFERATIVNÎI JURNAL HIMIA Nr. 1/1957

3189 *Gr. Alexandrescu, A. Süszer*: Aplicarea substanțelor hidrotrop-active la fabricarea cleiului și a gelatinei.
„Revista de Chimie", 1956, 7, nr. 6, 360 — 367.

1394 *A. Buda, Valeria Ionescu*: Productivitatea compresoarelor în raport cu concentrația CO_2 din gaze (în fabricația sodei calcinate).
„Revista de Chimie", 1956, 7, nr. 3, 144.

2775 *M. Ceamis, Alexandra Kiriţescu*: Metodă rapidă pentru determinarea materiilor grase totale în uleiurile sulfonate.
„Revista de Chimie", 1956, 7, nr. 1, 56 — 57.

1228 *E. Popper, Ileana Olteanu, H. Popescu, Gh. Suciu*: O metodă colorimetrică pentru determinarea cantitativă a stibiului din minereuri. Valorificarea minereurilor indigene.
„Revista de Chimie", 1956, 7, nr. 6, 367 — 369.

1296 *M. Sterescu, Ruxandra Simionovici*: Dozarea fotometrică a metioninei din comprimate.
„Revista de Chimie", 1956, 7, nr. 5, 299 — 301.

CHEMICAL ABSTRACTS

Octombrie 1956

14278 b *Mariana Essayan și Cornelia Florea*: „Calculul tehnologic al instalațiilor de adsorbție"
„Revista de Chimie", 6, 172 — 85 (1955).

14275 h *E. Ruckenstein*: „Observație în legătură cu teoria rectificării".
„Revista de Chimie", 6, 166 — 7 (1955).

noembrie, 1956

17485 c *St. Anastasiu*: „Uleiul de ricin, sursă importantă de materii prime în industria chimică".
„Revista de Chimie", 6, 587 — 90 (1955).

16478 c *I. Atanasiu, Lya Blum și Mira Popescu*: „Electrodul de bismut în determinările de pH".
„Revista de Chimie", 6, 654 — 8 (1955).

17279 c *N. Băjescu* și *I. Morozov*: „Determinarea polarografică a cuprului, cadmiului, nichelului, cobaltului și zincului din sol".
„Revista de Chimie", 6, 670 — 3 (1955).

16558 c *E. Chifu* și *G. Niac*: „Despre o metodă de microdozare a acidului clorhidric gazos"
„Revista de Chimie", 6, 609 (1955).

16147 c *A. Süszer, G. Alexandrescu* și *G. Ganea*: „Extract tanant din conuri de molid".
„Revista de Chimie", 6,465 — 6 (1955).

16056 b *Ana Apostolide*: „Cercetările tehnice pentru prepararea oxidului de magneziu văzute prin prisma aspectului economic".
„Revista de Chimie", 6, 425 — 39 (1955).

16064 g *V. Sinianschi* și *C. Bîrlogeanu*: „Fabricarea refractarelor aluminoase".
„Revista de Chimie", 6, 193 — 201 (1955).

15138 a *M. Rîșcă* și *L. Badea*: „Măsurarea temperaturii în industria chimică".
„Revista de Chimie", 6, 540 — 9 (1955).

15139 c *E. Ruckenstein*: „Calculul schimbului de căldură în cazul recirculării".
„Revista de Chimie" 6, 242 — 5 (1955).

15991 c *Elena Corlăteanu*: „Probleme actuale în domeniul folosirii energiei ultrasonore în chimie"
„Revista de Chimie" 6, 476 — 82 (1955).

15288 f *O. Creangă*: „Aplicarea pompei Mamuth, acționată cu abur, în electroliza cu catod de mercur".
„Revista de Chimie", 6, 411 — 18 (1955).

16087 i *I. Drimuș*: „Compoziția chimică cu perspective industriale ale acizilor naftenici".
„Revista de Chimie" 6, 189 — 92 (1955).

16193 h *W. Gorănescu*: „Perfecționări tehnice aduse pompelor de mercur din instalațiile de electroliză".
„Revista de Chimie", 7, 35 — 8 (1956).

17323 d *A. Roth* și *A. Berman*: „Asupra variației temperaturii drajeurilor încălzite cu radiații infraroșii în cursul formării lor în cazanul de drajare".
„Revista de Chimie", 6, 229 — 33 (1955).

17323 e *D. Vasilescu* și *G. Moisă*: „Bacitracina"
„Revista de Chimie", 6, 486 — 8 (1955).

16284 f *G. Caraciova* și *L. Floru*: „Cercetarea procesului de extracție a anilinei din apele de anilină, cu ajutorul benzenului și a nitrobenzenului prin metodă continuă".
„Revista de Chimie", 6, 419 — 24 (1955).

16741 f *I. Gavăt* și *Paula Glineschi*: „Procedee pentru deschiderea inelului furanic. Acidul cetopimelic și esterii săi utilizabili ca plastifianți".
„Revista de Chimie" 6, 516 — 20 (1955).

15289 c *I. Elișcu*: „Despre tehnologia electrozilor de cărbune într-o uzină sovietică".
„Revista de Chimie" 6, 222 — 8 (1955).

15437 b *M. Klang, E. Paltin* și *M. Cristea*: „Alcooli naftenici".
„Revista de Chimie", 6, 458 — 64 (1955).

16052 e *D. Marcus*: „Săruri de fosfatare".
„Revista de Chimie" 6, 350 — 5 (1955).

15675 c *M. Sterescu, M. Dobrovici* și *S. Negriţescu*: „Dozarea vitaminelor A, B_1, B_2, C și PP din polivitamin drajeuri prin metode fizico-chimice".
„Revista de Chimie" 6, 356 — 60 (1955).

15327 h *Mihail Rădulescu*: „Precipitarea directă a calciului din acid fosforic sub formă de oxalat".
„Revista de Chimie" 6, 378 (1955).

17506 e *A. Ionescu* „Considerații cu privire la utilizarea polimerilor organo-silicici pentru mărirea gradului de hidrofobie a pieilor tăbăcite".
„Revista de Chimie", 6, 591 — 3 (1955).

17482 c *M. Ceamis* şi *Alexandra Chiriţescu* : „Metodă rapidă pentru determinarea materiilor grase totale în uleiurile sulfonate".
„Revista de Chimie" 7, 56 — 7 (1956).

16573 *C. Superceanu* şi *O. Maieru* : „Asupra chimismului scheelitelor".
„Revista de Chimie" 6, 483 — 5 (1955).

15135 i *E. Ruckenstein* : „Distilare continuă într-o coloană cu talere".
„Revista de Chimie", 6, 550 — 2 (1955).

15158 c *P. Spacu* şi *D. Săndulescu* : „Izomeria optică de hidratare".
„Revista de Chimie" 6, 205 — 7 (1955).

15310 c *S. Dongorozi* : „Teoria unitară a izo-şi heteropoliacizilor.
„Revista de Chimie" 6, 142 — 55 (1955).

16477 d *N. Petcov* şi *A. Teodoru* : „Celule cu catod de mercur"
„Revista de Chimie" 6, 643 — 53 (1955).

17298 d *N. Petcov* : „Fabricarea D. T. T.-ului".
„Revista de Chimie" 6, 521 — 7 (1955).

16189 c *D. Mezincescu* şi *A. Popescu-Stefănescu* : „Un fluorometru fotoelectric de construcţie simplă".
„Revista de Chimie" 6, 659 — 63 (1955).

17372 i *Valeria Psemeţchi* şi *Simona Zugrăvescu* : „Aditivi organici pentru betoane :".
„Revista de Chimie" 7, 39 — 44 (1956).

16263 c *E. Ruckenstein* : „Contribuţie la teoria chemosorbţiei"
„Revista de Chimie" 6, 371 — 4 (1955).

16191 b *M. Zapan* „Dispozitiv de filtrare continuă".
„Revista de Chimie" 7, 54 — 5 (1956).

17489 b *J. Marcus* : „Detergenţi sintetici".
„Revista de Chimie" 6, 467 — 72 (1955).

16721 g *S. Dongorozi* şi *M. Cîrja* : „Studiul diverselor metode de preparare a dietilstilboestrolului".
„Revista de Chimie" 6, 599—608 (1955)

16958 c *I. Selmiciu, E. R. Lupu* şi *C. Cristescu* : „Noi derivaţi aminoguanidinici şi etileniminici cu acţiune terapeutică".
„Revista de Chimie" 6, 578 — 81 (1955).

17351 h *M. Pascu* : „Măsuri tehnico-organizatorice şi reguli de lucru pentru asigurarea muncii în industria clorului prin procedeul cu mercur".
„Revista de Chimie" 6, 664 8 (1955).

17351 i *A. Dăscălescu* : „Utilizarea diagramelor termodinamice în studiul producerii oxigenului industrial".
„Revista de Chimie", 7, 11 — 41 (1956).

15899 g *I. Selmiciu* şi *E. R. Lupu* : „Noi şi importanţi derivaţi ai 3,5 — dioxipirazolidinei cu acţiune terapeutică, antireumatică şi analgesică".
„Revista de Chimie" 6, 133, ş1 (1955).

16055 g *Gh. Gross* : „Înlocuirea cocsului cu gaz metan în industria zahărului şi în industria sodei în R.P.R.".
„Revista de Chimie", 6, 403 — 10 (1955).

16139 b *St. Anastasiu* şi *T. Wexler* : „Obţinerea acizilor graşi sintetici prin oxidarea directă a motorinelor".
„Revista de Chimie", 6, 241 — (1955).

CHIMIE ET INDUSTRIE

octombrie 1956

Pascu M.: Mesures et réglementation pour assurer la sécurité du travail dans l'industrie de l'électrolyse des chlorures par le procédé au mercure.
Revista de Chimie, 1955, nr. 12, p. 674—668.

Constantin A.: Calcul des colonnes pour la fabrication de l'acide nitrique dilué.
Revista de Chimie, 1956, nr. 6, p. 327—336.

Petcov N., Teodoru A.: Bac à électrolyse avec cathode de mercure.
Revista de Chimie, 1955, nr. 12, p. 643—653.

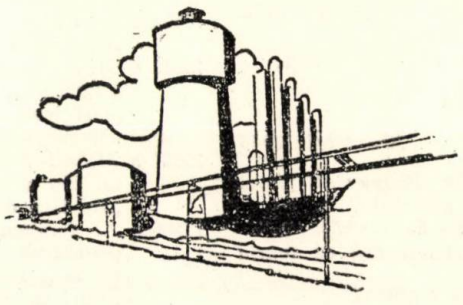
noembrie 1956

Popovici S.: Quelques considérations sur l'influence du solvent sur les paramètres de l'équation d'Arrhenius.
Revista de Chimie, 1956, nr. 1, p. 49—53.

Psemeţchi V., Zugrăvescu S.: Incorporation de produits organiques dans les bétons.
Revista de Chimie, 1956, nr. 1, p. 39—44.

Bărbulescu N.: Condensation de l'aldéhyde acétique avec la cyclohexanone.
Revista de Chimie, 1956, nr. 1, p. 45—48.

Essayan M., Ciolan I.: Butadiène à partir de l'alcool éthylique, par le procédé en couche fluidisée.
Revista de Chimie, 1956, nr. 1, p. 31—34.



Grandpes Mărzeli

LEXICONUL TEHNIC ROMÎN

Vol. I

ELABORARE NOUĂ — EDITURA TEHNICĂ, 548 pagini.

FAŢĂ de dezvoltarea în ţara noastră a numeroase ramuri de producţie, de amplificare şi adîncire a celor vechi, de îndreptare a cîmpului interesului tehnic spre noi sectoare ale economiei naţionale, Asociaţia Ştiinţifică a Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Populară Romînă (A.S.I.T.), a scos de sub tipar vol. I al unei noi elaborări a Lexiconului Tehnic Romîn.

Mult mai amplă ca prima elaborare adîncindu-se informaţia tehnică a materialului documentar din diferitele domenii ale tehnicii şi subordonînd explicarea sensului termenilor de specialitate legăturilor generale dintre aceştia în cadrul disciplinei respective, această elaborare a Lexiconului Tehnic Romîn este de fapt o lucrare cu totul nouă, care face numai relativ mici împrumuturi din materialul primei ediţii a Lexiconului.

Lucrarea are deci, prin amploarea şi documentaţia ei, caracterul unei adevărate enciclopedii tehnice, în care s-a considerat mai potrivit să se păstreze organizarea după cuvinte directoare alfabetizate.

Vol. I conţine circa 4260 termeni directori (evidenţiaţi cu caractere grase sau semigrase), circa 620 termeni explicaţi în text şi 816 figuri.

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia: Bucureşti str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon: 3.57.28 şi 3.07.30. Administraţia şi Casieria : Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din întreaga ţară precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central ASIT 071012 B.R.P.R. Filiala V. Stalin, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; — Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri lei 30 anual
Preţul unui exemplar 5 lei.

Modul de utilizare a nomogramei pentru calculul conținutului în P_2O_5 al îngrășămintelor fosfatice

Ing. A. Wohl

Nomograma servește pentru calculul conținutului în P_2O_5 determinat prin precipitare ca fosfat amoniaco-magnezian și calcinarea precipitatului, precum și la calcularea acidității libere exprimată ca P_2O_5 și determinată prin titrare cu NaOH.

Conținutul în P_2O_5 este dat de formula:

$$\% P_2O_5 = \frac{G \times B \times 63{,}79}{A \times P}$$

Aciditatea liberă este dată de relația:

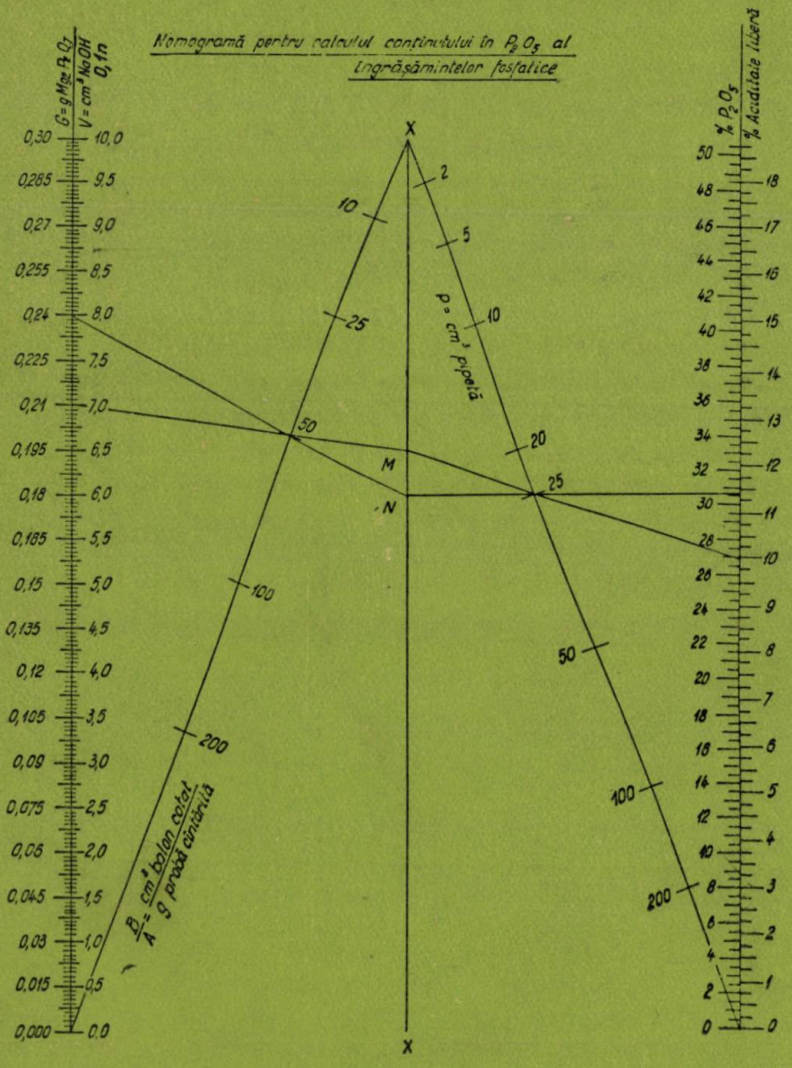
$$\% \text{ Aciditate liberă ca } P_2O_5 = \frac{V \times B \times 0{,}71}{A \times P}$$

în care: G = g $Mg_2P_2O_7$ cîntărite

$$\frac{B}{A} = \frac{\text{Volumul balonului cotat folosit, în cm}^3}{\text{grame îngrășămînt cîntărit pentru probă}}$$

P — volumul pipetei folosite, în cm³

V — cm³ NaOH 0,1 n consumat la titrarea acidității libere.



Exemple:

S-au cîntărit 10 g superfosfat, s-au adus la semn într-un balon cotat de 500 cm³ ($B/A = 50$), s-au luat cu pipeta 25 cm³, s-a precipitat anionul fosforic, s-a calcinat precipitatul și s-a cîntărit, găsindu-se 0,2100 g. Se unesc pe nomogramă diviziunile: 0,2100 de pe scara „G" cu 50 de pe scara „B/A". Prelungirea dreptei obținute intersectează scara auxiliară „X" în punctul „M". Se unește acesta cu diviziunea 25 de pe scara „P". Prelungirea dreptei taie scara „P_2O_5" în dreptul diviziunii 26,8 care reprezintă procentajul de P_2O_5 în superfosfatul analizat.

Calculul acidității libere: Cîntărirea, aducerea la baloncotat și pipetarea s-au făcut ca în exemplul precedent. Aciditatea liberă s-a titrat cu 8,0 cm³ NaOH 0,1 n. Se unesc diviziunile: 8,0 de pe scara „V" cu 50 de pe scara „B/A"., Dreapta intersectează scara „X în" punctul „N". Se unește acesta cu diviziunea 25 de pe scara „P". Dreapta găsită taie scara „% Aciditate liberă" în dreptul diviziunii 11,4 care reprezintă procentajul de aciditate liberă din superfosfat.

c. 880. Intr. Poligrafică Nr. 3 — București — R.P.R.

Lei 5